数理物理シリーズ

不可逆過程の物理

日本統計物理学史から

一柳正和 著

日本評論社

［編集］
荒木不二洋
江沢　洋

数理物理シリーズの刊行にあたって

「数理物理シリーズ」の刊行にあたり，数理物理学とは何かを説明し，シリーズの意図を明かにしておきたい．

物理学は自然の構造と仕組みを見極めようとする．これに対して数学は客観的な知識を目的とするあらゆる科学の理論を，簡単かつ厳密に表現する最上の記述形式を与えるものである．秋月康夫は『現代数学概観』（筑摩書房，1970）において「数学は元来，無限を対象とするもので，経験では得られない超限的な理論だ」ということを強調した．物理は，それを利用している．たとえば速度として測定できるのは有限時間 $\varDelta t$ におこる変位 $\varDelta x$ であるが，数学は極限 $\lim_{\varDelta t\to 0}\varDelta x/\varDelta t$ を発明し，それによって $\varDelta t$ の選択によらない客観性を実現した．力学は，これに負うところが大きい．相転移の統計力学も無限系を考えることで明確に定式化される．

物理学と数学との接点に数理物理学はある．英語でいうと mathematical physics だ．物理数学というものもあるが，これは mathematical methods for physics だろう．

ロシアの R.L.Dobrushin は，統計力学を確率論的に深めた多くの著しい業績をもつが，「仕事は何か」と問われて「応用数学を純粋数学にすること」と答えたとか．これにならって，数理物理学とは物理に用いられた数学を純粋数学にすることだ，といってもよさそうだ．

かつて山内恭彦は，著書『物理数学』（岩波書店，1963）の序文にこう書いた：

> 科学の進歩に応じて，その理論を表わすのに適当な数学が要求され，ときに未熟な形で科学者に考案されて …… まだ数学になり切っていない昆虫の幼虫みたいな時期のものがある．それは科学者からみると本質的の部分は間違い

なく取り入れられていると思われるのであるが，数学者からみると甚だあやしげなものである．

山内は，これを数学に対する大きな栄養源であるとしつつ，その生の形を提示することが物理の学生には数学の理解に役立つと考えたのである．この見解の背景には，自らも開拓に参加した群論の量子力学への応用があり，また P.A.M. Dirac が量子力学の表記に用いた δ 関数を L.Schwartz が超関数として数学的に脱皮させたこと（1945）の衝撃がまだ生々しかったということがあるだろう．山内の近くでは佐藤幹夫がハイパー・ファンクションの理論を生みだしていた (1958)．後年，これは局所解析の理論として開花し，物理との交渉を一層つよめることになる．

物理学，あるいは広く科学の側からみても，その理論の表現を未熟な形に残すのは本意ではない．たとえば，量子力学で用いられる摂動級数は収束するのか，散乱問題の波動関数は時間 $t\to\infty$ でどう振る舞うのかなど，だれでも気になることである．これも山内の近くで，加藤敏夫は J.von Neumann 作の『量子力学の数学的基礎』という額縁に細密画を描き入れはじめ，それは世界的に大きな潮流をよびおこすにいたった．

場の量子論では，発散の困難に促された数学的な分析が A.S.Wightmann や R.Haag らによって1950年前後からはじめられた．彼らは数学的な注意深さなしには一歩も前進できないと考えたのである．その努力の中で物理的にも興味ふかい多くの数学的現象が次々に発見された．それは量子力学の定式化に反省を促したばかりでなく，今日では無限自由度の多体問題，統計力学をとおして物性物理にも波及している．

Dobrushin のいう「純粋数学にすること」は，単に数学のためばかりではないのである．

こうして，数理物理学の発展は始まった．上の例は量子力学の方面に偏っているが，ほかにも相対論あり，非線型問題ありで及ぶところは広くかつ深い．最近では，わが国でも物理学者の関心が高まり，数学者の参加も急増している．

しかし，新興分野の常として，これから勉強をはじめる学生や多分野の研究者がこれについて知ろうとすると，すぐ読める教科書がなく，個々のトピックスに

ついて専門誌から探し集めた断片的な情報を自己流にまとめるほかない.

この「数理物理シリーズ」は, このような状況に応えるために企画した. 研究の第一線につながる入門書を提供し, さらには数理物理学の動きを生き生きとした姿で広い層に伝えたい.

この目的のためには, シリーズ全体としても, また一冊一冊においても, 基礎的な部分のわかりやすい解説と, 主題の雰囲気を伝える中心的な概念構成や理論の展開, その分野の展望とその中での位置づけなど, いろいろの要素がバランスよく混ざっていることが望ましい. それを読みやすい長さにまとめるには, 題材の選択も必要となろうし, 証明や説明にも, 細部にこだわらず本質を突くわかりやすさを狙った工夫が必要になることも多かろう. 細部まで完全なていねいな説明が望まれる場合には, 躊躇しない.

このシリーズは, 物理学の人には数学を, 数学の人には物理を近づきやすくするものでなければならない. 物理の理論の数学的展開はもとより, 数理物理学でよく使われる数学や, 物理学に触発されて進展した数学のトピックスも取り入れて, 物理と数学が有機的に混じり合ったものにしたい. 山内のいう「昆虫の幼虫」も, それとわかる形にすれば入れてよいだろう. 理論の発展史も役に立つだろう. 物理の理論の新展開に数学の側からの自由なコメントを組み合わせて一冊とすることも試みたい.

こうして,「数理物理シリーズ」は, 基礎的なテーマに時の話題を加えて, 特に若い人々の興味をかきたて, 物理と数学の両方の人々の役に立つようなものに育ててゆきたい. このシリーズに終わりはない. 物理, 数学にも数理物理にも終わりはないはずだから.

御声援を心からお願いする.

1998年4月

編者/荒木 不二洋 (東京理科大学)

江沢 洋 (学習院大学)

まえがき

今年で，久保亮五氏と中野藤生氏が独立に線形応答理論を発表して40年になる．この理論は，いくつかの難題を乗り越えて，次第に平衡に近い巨視的系における不可逆過程の統計力学としての不動の位置を占めるに至った．本書の目的は，この線形応答理論の形成過程を振り返り，その熱力学的意義を明らかにすることである．しかし，単に継起的に業績を述べることを目的とするものではない．過去の研究の中からどの業績を取り上げるかは，業績の捉え方や理論内容を攫む観点，すなわち科学観に依存する．ここでは，熱力学そのものの豊富化と深化の諸段階を追跡し，熱力学と統計力学の理論構造を解明したいのである．このような作業こそが物理概念の本質的理解に不可欠であると考えられるからである．

本書の主題に関係する論文の大半は，1940年代から1960代にかけて『物性論研究』に発表されていたものである．この雑誌はガリ版印刷によって発行されたものであるが，世界的に見て第一級の論文を多く含んでいる．興味深いことに，諸論文の提示の仕方が個性的で未完成であったばかりでなく，読者側も完全な解答よりも残された疑問の中に一層の興味を抱いたようであった．発表されたいくつかの論文は後に理論物理学刊行会の『プログレス』などの欧文雑誌に掲載されたが，そうでない論文も多い．それらを全て収集することは，困難な作業であるばかりでなく，理論展開のジグザグの経緯が化粧されて平坦なものに洗練されていて，別の観点からの分析が求められる．『物性論研究』誌を一揃えで保管している研究機関も多くなく，きつい酸性紙であるため保存状態も芳ばしくないし入手はすでに困難になっているので，本書ではできるかぎり原論文の意図を再現することに注意をはらった．

理論や物理概念は，ある時代にでき上がったとしても決してそこに留まる性格のものではなく，絶えず内に矛盾を秘めつつ，それを契機に発展し続ける壮大な過程である．各節目に位置する人は偉大であるにちがいないけれども，ジ

グザクのコースの中で，偶然的なものを介しながら必然的なものが掘り起こされて行った研究過程もまた見落としてはならない．こうした本書の基本的考え方は，中野藤生，杉山勝両氏との長年にわたった討論に負うところが大きい．

不可逆過程論は，いかにして微視的力学の可逆性と巨視的現象の不可逆性を統一するかということを主題とする．古典力学は本質的に無時間的であり，時間は第 4 の空間座標軸として導入され，運動は 4 次元空間の幾何学として扱われる．したがって，因果関係は，関数関係として表現された．原子分子と熱力学の階層は，それぞれ固有の法則性を示す．時間の向きを陽に含んだ物理的因果律は，熱力学においてはじめて取り上げられることになった．分子論的諸過程を実験的に制御することは不可能であることが実証され，熱力学の手法を鍛える中で古典力学像を超えて量子力学が誕生した．ボルツマンのH定理は力学的法則性の他に熱力学第 2 法則に潜む統計の本質的重要性を明らかにした．周知のように，不可逆現象の量的取扱いはエントロピーの導入によって可能となったのであったが，エントロピー生成という概念を経て，現象の背後にある微視的力学過程の統計力学的意味が一層明確にされた．

不可逆現象そのものに即して考えてみると，複数の階層間の相互連関性と相互移行をいかに捉えるかということが根本問題として浮かび上がってくる．力学の原理は時間に関する微分方程式によって記述される．それらを用いて物理現象を説明しようとすれば，われわれは常に初期条件を設定しなければならないが，何故，そのような初期条件が実現可能なのかは力学の問題ではない．この意味で力学の理論は部分的な理論なのであり，部分的な理論であるからこそ微分方程式で表現されているということもできる．階層間の相互連関性を重視する立場からは，従来の力学観と次元の異なる理論というものが当然考えられなければならない．

物理的因果律は，それにふさわしい数学的表現を得るに至って，単に形式的ではない，理論的に見て最も完全な形で物理を表現していることが分かった．外力に対する応答の形式での因果律となると，再び力学的根拠が問題となった．これを扱う線形応答理論の統計的性格は，物理量の間の時間相関関数に凝縮されている．

第 2 法則を適用する場合，われわれは「平衡状態への回帰」と「平衡状態か

らの離脱」とを区別して考察しなければならない．線形応答理論は，「平衡状態への回帰」が「平衡状態からの離脱」によっておき換えられることを暗黙の条件としている．この条件から逸脱した不可逆現象の解析が今日的な課題に上がってきている．

物理学理論の形成史は重要な意味を持ちうることは明らかであるが，物理学史はまた物理的概念を深く理解する上で役立つものでなければならない．過去の理論形成過程を扱うにしても着目する視点が異なれば，そこから新しい意義が発見されることが少なくない．高林武彦氏の『熱学史』は半世紀前の出版であり入手困難であるが*，依然として学問的価値とその魅力を失っていない．著者は，高林武彦氏の著書がそうであるように，本書のような統計物理学史が熱力学と統計力学への案内書になることを願っている．

筆者が一貫してして追求してきたことは，母国語による認識と思考の大切さである．これは，この国の科学の歴史と諸外国の科学の展開を学ぶことによって達せられるものであって，固有の学問領域のみに専念し，本来的でない意志を主とする研究方法から生まれるものではない．

この種の研究の重要性を示唆し，筆者を不可逆過程論の研究に導いて下さった中野藤生氏（名古屋大学名誉教授）に心から感謝を申し上げる．基礎物理学研究所の研究会『進化の力学』などを通じて，不可逆過程論における時間スケール変換の重要性に筆者の注意を向けて下さった小嶋 泉氏（京都大学教授），歴史的資料収集でお世話になった橋爪夏樹氏（お茶の水大学名誉教授），右衛門左重雄氏（名古屋大学名誉教授）そして山本常信氏（京都大学名誉教授）に，謝意を表したい．本書の執筆を勧めて下さった江沢 洋氏（学習院大学教授）に感謝の意を表したい．また，日本評論社の亀井哲治郎氏にもお礼を述べたい．

本書は，不意の病に倒れたなかで完成させたものである．語り尽くせない気力で筆者をささえてくれた妻（吉子）と子供たちにこの書をささげる．

1997年12月

一柳　正和

---

*［編者注］1999年に海鳴社から復刊された．

著者一柳正和さんは昨年 6 月18日に亡くなられた．不可逆過程論とその歴史 —— 特に日本における発展 —— の研究者として，また研究の組織者として期待を集めていたのに，あまりに短い生涯であった．

氏は，不可逆過程論の歴史に関して，1995年の英文報告（巻末の参考文献表を参照）を発展させる形で本書の原稿を一応書き上げ，仕上げの作業をしていたとき入院することになった．病院でも作業を熱心に継続して，ほとんど完成した原稿をわれわれに託された．そして区切りの時を迎えられたのである．

シリーズの編集者として原稿の形を整え，いくつかの補注を加えることだけが，われわれの仕事になった．

一柳正和さんの大仕事が，いま本の形になった．これを，一柳さんの一周忌に，彼と，彼を終始支え続けた御遺族にお届けし，あらためて彼の冥福を祈る．そして本書を可能にした御家族の御尽力に感謝したい．彼も同じ気持ちでいるだろう．

1999年 6 月 2 日

編集担当　江沢 洋

目　次

装釘／海保 透

序論

日本における一つの科学史論争

不可逆過程論は，いかにして微視的力学の可逆性と巨視的現象の不可逆性が統一されるかを主題としている．物理現象の不可逆性の量的取り扱いは，エントロピーの導入によって可能になったのであるが，後に熱力学的状態の不可逆的変化の速さをも特徴づけるエントロピー生成という概念を経て，現象の背後にある微視的過程の統計力学的役割が一層明らかになった．

線形輸送現象は，「エネルギー散逸最小の原理」によって，統一的に取り扱われる．不可逆過程の熱力学に関するオンサガーの古典的論文（1931年）がわが国でどのような経過で受け入れられていったかについて，日本物理学会誌(40(1985),179-194)に載った高橋秀俊-小林謙二の対談に従うと，分子論的物性論の概念が我が国において成立したのは1940年頃ということになる．因みに，『アインシュタイン全集』（全３巻）は，石原純らの訳によって1924年に改造社から出版されている．特に，第３巻には熱力学やブラウン運動論の論文が含まれている．理化学研究所の招待によりハイゼンベルグとディラックが日本にやってきたのは1929年秋であった．湯川中間子論の第１論文は，1935年の日本数学物理学欧文誌に発表されている．さらに，ディラックの教科書『量子力学』は1936年に仁科芳雄，朝永振一郎，小林稔，玉木英彦によって翻訳されている．彼らは，翻訳にあたって「適当な訳語の存在しない語の現われることも少なくなく，殊に術語において左様である」と記してこの仕事の困難さを語っている．同じ年に，幸田成康はモットとジョーンズの『理論合金学』を翻訳した．坂井卓三の『統計力学』（岩波講座：物理学）は1939年，伏見康治の『確率論と統

計論』は1942年,『量子統計力学』は1948年,菊地正士の『原子物理学』は1943年の発行である.

不可逆過程は,熱平衡状態に近い非平衡系の研究から始まった.熱平衡状態に存在する自発的なゆらぎの解析が,不可逆過程論の基礎となる.このカテゴリーに属する不可逆現象は,線形関係式で記述され,そこでの輸送係数の間の相反定理は,エネルギー散逸最小の原理を用いて説明される.このオンサガーの原理によって,輸送係数の間の対称性に力学法則の可逆性がどのように反映するかが説明された.

日本での統計力学の研究には長い歴史がある.先駆者としては,坂井卓三,岡 小天,伏見康治,梅田 魁,高橋秀俊などの名前を記しておく.中でも1952年に発表された高橋秀俊のオンサガーの相反定理に関する論文は,不可逆過程の久保理論の展開に少なくない影響を与えた.また,梅田 魁の仕事は,中野藤生の不可逆過程の変分原理へと発展した.

我が国における不可逆過程の物理学は,揺動散逸定理の立場から統計力学的に研究されてきた.1955年4月付けの論文で中野藤生は,電気伝導率を求める量子力学的理論を発表した.不可逆過程の線形応答理論は,この論文を一つの契機にして主として日本で発展した.1955年10月には,久保亮五は横田万理夫と共に今日では久保理論と呼ばれている論文を発表した.

その後の展開は,橋爪夏樹が歴史的に整理している.橋爪夏樹は,「統計力学には確率論は避けられないが,不可逆過程を論ずるとき,とかく確率過程論(stochasitic theory)的仮定が混入してくる.つまり力学的理論から離れがちである.第1に久保は,初期分布にのみ確率を入れ,あとは力学で時間経過を追う微視的方法と,現象論として確率過程論的方法との二刀使いである.線形応答理論を展開したときは,前の方法が先行し,後の方法がそれを追った.久保は1971年春から熱平衡状態から大きくはずれた過程の研究をはじめたが,今度は確率過程論からはじめる」と,まとめた.

これは久保亮五の東大退官記念講演に際してまとめられたことにも関係があったが,中野藤生によって次のような批判がなされた.

「1980年の物理学会年会に際して,久保亮五東大教授の還暦を祝賀し,同教授の業績を賛える記念講演が東京大学で開かれた.その中で,橋爪お茶の水大

学教授が久保教授の講演に先だって，同教授を中心とする線形応答理論の研究について講演された．当時その講演を拝聴していて，私にはどうも腑に落ちない点があって，司会者のコメントの求めに応じて意見を述べた．場所がら時間をかけることができないので，ごく簡潔に述べただけだが，要点は明確にしたつもりであった．（中略）

コメントの要点は，第一に，電気伝導の理論はそれに先行する磁気共鳴吸収の理論の単なる応用に過ぎないような話について，第二に中野は在来のボルツマン方程式の理論に基づいて導かれた金属に対する電気伝導度の周知の表式すなわちグリュナイゼン式を導くことにとらわれてしまったという批判についてである．これに対する私の見解は次の通りである．

まず，磁性体の問題と導体の問題とでは，基本的な相違があることに注目したい．静磁場の存在下における定常状態は熱平衡状態に他ならず，非可逆過程の進行は問題にならない．磁場の時間変化がおこってはじめて進行する．それに反して，導体においては，静電場のもとでもジュール熱が発生し続け，非可逆過程が進行する．（中略）

二つの問題の間には本質的な差異が存在し，一方の問題の解決が他方の問題の開拓に直結するわけではない．直後の講演において，久保教授もこの見解に賛意を表わされた．もう一つグリュナイゼンの式を導出したことに関してである．在来の枠を越えて，物理学上最も基本的，一般的な方法，理論を確立したとき，新しい枠組のなかで古い理論がどのように位置づけられるかを確認することは，さしあたってなすべき重要不可欠な問題ではないだろうか．単なる近似計算法の問題ではない．中嶋貞雄氏もこの問題の解明に力を尽くされ，久保氏もまたこの問題を論じられた．」

この論争のもう一人の当事者である中嶋貞雄は，1985年に次のような回想を発表している．「同じ思想（磁気共鳴吸収理論の考え方；引用者注）で金属の電気伝導が扱えることを，中野藤生さんが『物性論研究』84号（1955年5月）で示された．当時私は英国に滞在中で，日本から送られてくる『物性論研究』でこの中野さんの仕事を読んだときのショックは忘れられない．磁場の及ぼすローレンツ力は速度に直角に働き，電子に対して仕事をしないから，定常電子系は定常磁場のもとで熱平衡にありうるが，定常電場中ではそうはゆかない．物

理的に考えると，久保-富田理論の振動磁場を振動電場でおきかえ，周波数ゼロの極限をとることによって金属の直流抵抗をもとめうるとは思えなかったからである.」

線形応答理論はさまざまな批判に遭ってきた．中には，ヴァン・カンペンの問題提起のように「不可逆性と統計性の介入」という主題からかけ離れた抽象的批判もあった．彼は，「線形応答理論は輸送係数の表式を与えているが，不可逆性に関係する機構を記述する問題を軽視している．線形近似をとるときに，不可逆性に関係する乱雑化の効果が忍び込む可能性がある」と批判した．たしかに，線形応答理論を支えているのは（第1種）揺動散逸定理であるが，散逸性，すなわち熱力学第2法則の位置づけはいまだに不十分であると筆者は考えている．

この論争の出発点は，不可逆過程論において不可欠な統計性の介入をどのように捉えればよいかということである．橋爪夏樹は，揺動散逸定理と高橋秀俊の統計力学的方法論の優位性を主張し，一方中野藤生は，力学原理と熱力学原理の関連性に理論的解析の重点をおき，力学理論にどのように確率が介入するかを問題にしたのであった．線形応答の久保理論と揺動散逸定理の関係についても，意見は必ずしも一定していない．ごく最近の物理学会誌で中嶋貞雄は，「線形応答理論によって，揺動散逸定理が一般的に証明されたと説く向きがあるが，間違いである．現状の線形応答理論は，揺動散逸定理が成立するように構築されているのである」と，述べている．

ここで筆者の立場を明確にしておく．応答理論の成立過程にまつわる論争を，当事者達の間でのプライオリティーに関するものと矮小化してはならない．われわれにとって大切なことは，彼らがどのような根本的問題の解決をもくろんでいたかを明確に捉え，その解決方法論が，今日的課題の解決に有効であるかどうかを自問することである．先駆者達がどのような歴史的コンテクストの中でいかなる方法論を展開したかその全体的構造を明らかにすることは，そうしたわれわれの目的にかなったものとなるであろう．

本書で筆者が分析を試みた時代は，1952年の湯川秀樹のノーベル物理学賞受

賞に象徴される時期である．この時代の物理学思潮の特徴の一つは，「微視的力学こそが本物（基本的）である」とする考え方であった．しかしながら，物理学の方法論の特徴は，非経験的な事柄から実験事実を，またあるときにはこれと逆に実験的事実から微視的物理的実体の法則を導くことである．熱力学的な物理現象を解析する際には，数学的に確実性を備えている微視的力学観がどのような局面でも常に有効であり続けるとは限らないのである．

振り返ってみると論点の核心は，物理的因果律の捉え方にあったのである．統計力学は，微視的力学の他に密度行列を主要な要素にもつ物理理論である．非平衡現象を扱う統計力学では，まず採用する密度行列のクラスを物理現象に照らして制限しなければならない．すぐ上に述べた中嶋の方法論はこの文脈で理解されるものである．筆者はこの趣旨を「ハミルトニアンの二重性，すなわち，ゆらぎの力学と用いるべきアンサンブルがハミルトニアンだけで決まることが揺動散逸定理の内容である」と表現してきた．中野藤生の諸論文を読み返してみると，彼は熱力学的因果律を力学的因果律に従属させていると思われる多くの統計物理学者の考え方に異を唱えていたことが分かる．「線形応答理論は現象論である」という言明や不可逆過程論に関する変分原理にまで彼の理論を展開していく方法論の中でこのことを知ることができる．しかし，彼の提示の仕方が未完成であったことから，そこに含意している問題は十分に理解されなかった．したがって，本書の以下の展開で，不可逆過程論がどのような経緯で「時間スケール変換の問題」に収束してきたかを明らかにしたい．

第 1 章

前史：熱力学的エントロピー

ラヴォアージェは，熱の本質は熱素であるとした．歴史的には熱素説は否定されることになったが，熱素という実体的概念を用いることで熱現象は力学的現象から分離され熱それ自体の作用によって熱現象を記述する道が拓かれたのであった．

また，熱素保存則によって熱学の定式化が可能になった．

今日の熱力学は，エネルギー一元論である．しかし，仕事と熱という 2 つの概念を柱とするこの一元論は，エントロピー概念を必要とした．元来エントロピーはエネルギーの「質」を規定する量であると同時に現象の不可逆性にかかわる概念であるが，エントロピーが保存される現象の解析を通して導入されたのであった．

1-1 節　熱学から熱力学へ

1-1-1　熱学の特徴

熱に関係する法則は，比較的直接な経験事実から帰納され，次いで物質を構成する原子や分子の性質を考慮することでより深い根拠が明らかにされた．今日では，熱は系から他の系へ微視的に移動するエネルギーであり，仕事は巨視的に移動するエネルギーであると定義されている．

熱と温度の区別が明確でなかった時代，熱の科学は温度計の改良という作業を契機に発展してきた．ボイルとマリオットの気体法則によって，気体の圧力

p，比体積（単位質量当たりの体積）v，温度 θ は，いずれか二つの量が与えられると残る一つの量はそれらによって決まることが分かった．たとえば，温度 θ は

$$\theta = f(p, v) \tag{1.1}$$

と書いて，圧力と体積の関数と見てもよい．

熱い物体と冷たい物体を接触させて放置しておくと，熱い物体から冷たい物体に熱が移動し，二つの物体の温度が等しい熱平衡状態に到達して熱の移動が止む．このことは次のように表わすことができる：

$$c_1(\theta_1 - \theta) = c_2(\theta - \theta_2). \tag{1.2}$$

熱容量 c_1, c_2 は θ_1 と θ_2 によらない．最終温度 θ は二つの物体の温度と熱容量によって決まる．これは現象論的法則であり，一方の失う熱量が他方の受け取る熱量に等しいことを表わしている．氷の融解や水の沸騰の観察から潜熱が発見され，ようやく熱と温度の違いが明確になった．

空気の熱膨張を利用した動力機関の長い歴史の末，ワットの蒸気機関が完成する．ワットとカルノーの時代には，熱の運動説も提唱されていたが，熱は「熱素」という何か物質的なものと考えるのが主流であった．当時の熱機関の熱効率は低いものであったから，熱の一部分が仕事に転換するという風にではなく，熱の移動を介してのみ動力が得られると考えられていた．熱機関の進歩は，熱が仕事に変る効率という概念を産み出したのであった．熱を利用して動力を発生させるためには，高温系から低温系への熱の移動が不可欠であり，二つの系が温度差の消滅した熱平衡状態にある限り熱を用いて動力を得ることはできない．この経験則自体は，水力や重力を利用して動力をつくりだす場合によく似ている．

しかし熱機関の場合には，温度差がなくなっていても体積を変える方法で熱を移動させることも可能である．カルノーは，このときの体積変化と熱の移動とを組み合わせて仕事として取り出せばよいと考え，等温過程と断熱過程を組み合わせたカルノー機関を考案した．これは作業物体が，等温膨張，断熱膨張，等温圧縮，断熱圧縮の四つの過程を無限にゆるやかに順次行うものである．この機関を働かせるときに用いる物体系を作業物質と呼び，作業物質に熱を供給したり取り去ったりする外部の系を熱浴という．

熱量保存説に導いた二つの物体の熱接触による熱の移動は，熱機関を働かせて仕事を取り出すことのない場合に相当している．外部から系に供給された熱を Q，系の熱量の増分を Δq とすると，

$$\Delta q = Q \tag{1.3}$$

という関係が成り立つ．したがって，この理論は系の熱量の増分と内部エネルギーの増分を区別する理論にまだ達していない．熱と仕事が相互に転換しあうエネルギーの形態である点から見て，熱量保存説が誤りを含んでいることが分かる．しかし，ポアソンが熱量保存説に基づいてポアソン比（定圧比熱と定容比熱の比）を正しく推論していたことは注目すべきである．このことは単なる幸運や偶然ではなく，熱効率ゼロの熱機関に対する熱力学に接近していく途中での結論になっているのである．

1-1-2　熱の運動説

ラムフォードは，砲身に孔をあける際に砲身が熱くなる現象は熱素説では説明できないことに気づき，熱は物質的なものでなく運動によるものと考えた．すなわち，定性的に述べれば，摩擦を介して仕事が熱に変換されるのである．ジュールはさらに精密な実験を繰り返し，同一の状態変化を起こさせるのに要した熱を Q，仕事を W とするとき

$$W = JQ \quad (J = 4.185\ \mathrm{J/cal}) \tag{1.4}$$

の関係が成り立つことを発見した．J は熱の仕事当量という．J はエネルギーの単位（ジュール）である．

ジュールの関係式（1.4）が常に成立しているのであるから，物体の状態を変化させる原因として，熱と仕事を別のものと見なさなければならない理由はなくなった．

ラムフォードの時代，摩擦に関する力学的研究はすでに試みられていた．力学の結果によると，摩擦を伴わないで系に外部から仕事をすれば，その量に等しい力学的エネルギーが増加する．また，外部に対して仕事をすればその分だけ力学的エネルギーは減少する．この時代には化学反応や電磁気学的現象の研究も進展し，次第に各種のエネルギー形態の間の転化現象の研究が始まっていた．これらの研究成果の上に，ラムフォードの定性的な発見は「仕事は力学系

の状態変化に伴い授受される力学的エネルギーの変化量である」という結論に導いた.

しかし，気体の体積を外圧で変える場合のように，温度とか密度といった状態変数に変化が現われるのみで，仕事を加えても特に力学的エネルギーに変化が見られないこともある．熱を系に供給する際にも同様のことが観察される．こうした多様な状態変化に対しては，一般に次の原理が成り立っている：

> 熱 Q と仕事 W を外部から系に加えて，状態（I）から状態（F）に変化させたとする．この変化の過程には色々のものがあり，熱 Q と仕事 W の個々の数値は異なるけれども，状態（I）と状態（F）を指定しておく限り，和 $JQ+W$ は常に一定である．

この経験則は，エネルギーの原理（熱力学の第1法則）と呼ばれる．この原理からは，一般に系にはその状態によって決まる状態量関数 E の存在が結論される．E は系の全エネルギーと呼ばれる．状態（I）のエネルギーを E_i，状態（F）のエネルギーを E_f とすると

$$E_f-E_i=Q+W \tag{1.5}$$

が成り立つ．ここで，熱の単位もＪにとることにし，JQ を単に Q と書いた．(1.5) 式を熱力学第1法則という．この理論から見ると (1.3) 式は，$\varDelta q=E_f-E_i$, $W=0$ と書かなければならないことが分かる．また，変化が断熱的に行われた場合には (1.5) 式から

$$E_f-E_i=W, \quad Q=0 \tag{1.6}$$

が得られる．

1-2節　平衡状態の成立

1-2-1　熱力学第0法則

外部から何の作用も受けていない物体，孤立系は，いずれ状態を表わす物理変数がもはや変化しない状態，すなわち熱平衡状態に到達する．これは経験的事実である．第1節で系の状態と呼んだものは，この熱平衡状態のことである．

3個の系の間には，次の熱力学第0法則が成立していることが経験的に知られている：

互いに相互作用している第1の系と第2の系を，全体として孤立した結合系と見なして熱平衡状態をつくる．次に第3の系をとり，これが第1の系と熱平衡にあるとすると，第2の系と第3の系の間にも熱平衡が成立している．

この結果から，各系には固有の圧力と比体積の関数 $f(p,v)$ があるけれども熱平衡状態ではこれらが等しい値をもつことが結論される．この結論を理想気体に適用することから絶対温度概念が生まれた．

熱平衡状態は，一定数の独立な状態変数の組によって完全に特徴づけられる．すなわち，ある熱平衡状態から別の熱平衡状態に移った場合でも，独立変数の組は変わらない．たとえば，気体の熱平衡状態を指定する変数は，温度 θ，圧力 p，比体積 v の3変数である．温度は1つの状態変数であるから（1.1）式のような関係が成立している．この式は

$$p = F(\theta, v) \tag{1.7}$$

と書いてもよい．関数形は，物質に固有のものであり実験によって得られる．

熱力学とは，個々の熱現象の背後にある一般的な論理的構造を追及する学問であるといえる．（1.7）式は状態方程式と呼ばれる．たとえば，理想気体系の状態方程式は

$$pv = \frac{R}{M}T \quad (T = 273 + \theta) \tag{1.7a}$$

である．R（$=8.31 \cdot \mathrm{J/mol \cdot K}$）は気体の種類に無関係な定数である．この法則においては，それぞれの気体に固有の性質はことごとく縮約されていて，単に気体の分子量 M に現われるのみである．化学的に単一な気体と液体の2つの相状態を1つの式で表わし実在気体に近いモデルは

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{R}{M}T \tag{1.7b}$$

である．ただし，a, b は，気体の属性を表わすパラメータである．

基本法則が法則が（1.7a）式のような「普遍的形式＋微視的パラメータ」

という二重構造をとることが熱力学の特徴である．

1-2-2　状態空間

状態変数には，体積やエネルギーのように系の大きさに比例するものと圧力や温度のように強度を表わす変数とがある．前者を示量変数，後者を示強変数と呼ぶ．熱平衡状態を指定するのに必要かつ十分な独立な状態量を座標とする空間を（平衡）状態空間と呼ぶ．たとえば，気体の熱平衡状態を問題にする場合は，温度と圧力の組，あるいはエネルギーと体積の組を独立変数とする状態空間のどちらを用いてもよい．圧力と体積の組を用いて状態空間を構成してもよい．カルノー機関を考察する場合にはこの第３の空間を用いることが多い．いずれにしても大切なことは，状態空間における経路として表現された「無限に緩やかな変化」が次の節で説明する準静的過程になっているという点である．もちろん，純粋に準静的過程というものは，極限概念にすぎないが，実験手段を限りなく完全なものに近づけることによって，無限に単純な熱力学的過程を調べることができるのである．

考察の対象としている系が外系と何らかの相互作用をしている場合には，仕事は

$$d'W=\sum_{i=1}^{f}A_i^{(e)}\cdot dx_i \tag{1.8}$$

で与えられる．$A_i^{(e)}$ は一般化された力であり，x_i は系の外部変数と呼ばれる．f は一般化された力の総数である．微分記号 d' の意味はすぐ後に説明する．

このように系の一般化された状態空間は熱平衡状態の状態空間に一般化座標の空間を重ねたものになる．どのような状態変化も，このように拡げられた状態空間の経路として表現される．大切な点は，一般には仕事は系の状態に応じて定まる状態量ではないから，(1.8) 式は，この状態空間で完全微分形式をとることはできないということである．微分記号 d' はこのことを強調するために用いられる．

ここで熱力学の方法の特徴について述べておきたい．熱力学は物質の分子論的詳細とはある程度まで独立に展開される物理学である．熱力学的変数として保存的物理量が用いられるのはまさにこの方法論に由来する．3-5節で述べる

ように，非保存的物理量を熱力学的変数に加えて不可逆過程論を進めるときには，粒子間の衝突などに関する分子論的過程の知識が不可欠となるのである．

1-3 節　準静的過程と不可逆過程

1-3-1　準静的過程と力学過程

外部から何らかの作用をはたらかせて系の状態を変化させる過程を考えてみよう．この過程が系の熱平衡状態に限りなく近いままで進行しているなら，この過程は準静的過程と呼ばれる．たとえば，注目している系と熱浴の温度差が微小である場合，熱的接触によって一方から他方に熱の移動がおこるけれども，系の熱平衡状態をほとんど変動させることはないであろう．したがって，この過程は準静的であると考えられる．

熱力学的に定義された状態空間を用いて特徴づけられる巨視的な変化は熱力学的過程に属する．熱力学がなぜ準静的過程を重視するかといえば，変化の過程を「熱平衡状態の連続列」と考えて熱力学的変数の間の関係として熱平衡状態で定義された状態方程式を生かしたいからである（3-5節参照）．

準静的過程と類似の概念に可逆過程がある．系がある過程を経過して状態（1）から状態（2）に移行したとする．このとき，一般に外系と注目している系の間には仕事や熱の授受が起きているので，外系の状態にも何がしかの変化が見られるはずである．次に，何らかの過程を利用して系を終状態（2）から初状態（1）に戻すことができたとする．この戻しの過程で，外系に生じた変化を完全に消去することができたら，状態（1）から状態（2）への過程は可逆であるという．

定義から準静的過程は，可逆的である．しかし，可逆過程は必ずしも準静的過程ではない．たとえば，力学の運動は準静的過程でないが，ある高さから自由落下の途中で粒子の速度の大きさを変えないで向きを逆転する（時間反転）と，粒子は元の軌道に沿ってはじめの高さの位置に戻ることができる．また，準静的過程の定義はこの過程がある古典熱力学的状態空間（ギブスの状態空間という）内の経路として表現されるものであること，すなわち，平衡状態で定義された状態方程式は依然として有効であるということを陰に仮定しているか

ら，準静的過程は力学過程と本質的に異なる．

準静的過程を用いて有限の変化を系に与えるためには非常に長い時間を要する．熱力学的系を構成している粒子の力学的時間のスケールと熱力学が問題にする時間スケールの間には，桁違いの差があることを考慮に入れて熱力学的考察を進めて行かなければならない．

1-3-2　局所平衡の仮定と不可逆過程

熱平衡状態の近傍の線形不可逆過程におけるエントロピーの変化は，散逸流束の大きさと熱力学的力の積に等しく，一般に変化の速さの２乗に比例しているので，準静的過程は十分よい近似でエントロピーを保存する過程である．準静的過程でない熱力学的過程を不可逆過程という．熱平衡状態の近傍でおきる不可逆過程とは，熱力学的状態空間内の経路として表現され，有限の速さで進む過程である．たとえば，気体を円筒・ピストン系に閉じ込めた場合，準静的変化においては，内圧のする仕事と外部仕事，および系が吸収する熱と熱浴が供給する熱は等しい．しかし，有限の速さでピストンを動かす過程では，ピストンと円筒壁の間の摩擦効果が問題になり，この条件は破られる．

不可逆過程の中には，熱力学的状態変数の緩和現象を無視することが許され，物理的に見れば微小部分を周囲から切り離して考えたときそれが熱平衡状態にあるとみなすことができる過程がある．たとえば，この種の過程は，熱力学的状態方程式を使って記述することができるから，杉田元宜（1942）は「広義の準静的過程」と呼んだ．今日では，これらは「局所平衡の仮定」を用いて解析されている．局所平衡理論の変数空間は，熱平衡状態の理論で用いられる示量変数の密度を用いて定義される．

化学反応は，一般には有限の速さで進行する不可逆現象であり，この現象は，成分分子の粒子数密度を巨視的変数にとって反応速度論的に扱われる．プリゴジンやド・グロートは，粒子数密度を熱力学的変数として採用し，化学反応を熱力学的に取り扱っている．しかし，これらは非保存量であり熱平衡状態変数の範疇にない変数であることに注意する必要がある．準安定状態が熱平衡状態に向かって緩和する過程は，局所平衡の仮定が許されない不可逆現象である．しかし，この種の現象も「広義の準静的変化」という概念を適用することによ

って，統計力学的に扱うことができる．

一般に非平衡状態におかれた系における不可逆過程の記述には，ギブスの状態空間以上に拡げられた状態空間と確率概念の導入が必要である．たとえば，ボルツマンの気体運動論では1粒子の位相空間（μ 空間）が用いられる．この記述の段階は，運動論的階層と呼ばれる．

1-4 節　クラウジウスのエントロピー

カルノー機関を用いて動力を得るためには，高温熱浴ともう1つ低温熱浴の存在が不可欠である．カルノーは，水位差を用いて仕事を取り出す水車からの類推を働かせて熱素説の立場でこのことを理解していた．しかし，熱素説は否定されなければならなかったのであるからには，「なぜ高温熱浴のみから動力を得ることができないのであろうか」と問うことも必然的である．これは，W. トムソンを長い間悩ませた問題として有名である．この問題について，クラウジウスは，この性質こそが熱の本質であると考え，これを熱力学の原理（熱力学の第2法則）とした：

熱の移動以外のいかなる変化も起こすことなく，低温の物体から高温の物体に熱を移動させる熱機関は自然界に存在しない．

温度が θ_h の高温熱浴から熱 Q_h を準静的に受け取り，温度が θ_l の低温熱浴に熱 Q_l を準静的に放出するカルノーの循環機関の効率は，

$$\eta(\theta_h, \theta_l)=1-\frac{Q_l}{Q_h} \tag{1.9}$$

で与えられる．これがカルノーの原理である．このことは，カルノー循環機関の効率は作業物質の性質に無関係であることを意味する．この原理は

$$\frac{Q_h}{Q_l}=\frac{T_h}{T_l}, \quad T=\phi(\theta) \tag{1.10}$$

と表わすこともできる．このときの温度 T を絶対温度と呼ぶ．

(1.10) 式を変形して

$$\frac{Q_h}{T_h}+\left(-\frac{Q_l}{T_l}\right)=0 \tag{1.11}$$

と書くと，新しい物理が見えてくる．任意の準静的循環過程は，適当な状態空間の閉曲線として表現され，いくつかのカルノー循環過程の組合せと考えることができるから，(1.11) 式は

$$\sum\frac{Q_i}{T_i}=0 \text{ ないしは } \oint\frac{d'Q}{T}=0 \tag{1.12}$$

となる．ここでは，熱の放出は「負の熱の受け取り」と理解する．このことは，準静的循環過程では，

$$dS=\frac{d'Q}{T} \tag{1.13}$$

と定義される熱力学的量 dS は，この状態空間で完全微分になることを意味する．(1.13) 式が，エントロピーの定義式である．すなわち，初状態と終状態が指定されると，変化が準静的であるならその道筋に無関係に dS が決まるというのである．この式は，絶対温度 T の系が外系から熱 $d'Q$ を準静的に吸収すると系のエントロピーが dS だけ増加するという主張であり，(1.12) 式は，準静的循環過程において系のエントロピー変化 dS の総和は常に消滅するという主張である．

次に，不可逆過程を含むような任意の循環過程について考えてみよう．この循環過程に高温熱浴から Q_h' だけの熱の供給を受け，低温熱浴から Q_l' だけの熱を授受する準静的なカルノー循環機関を働かせてみる．したがって，熱浴系は

$$W=-(Q_h+Q_h')-(Q_l+Q_l') \tag{1.14}$$

だけの仕事をしたことになる．ここで，

$$\frac{Q_h'}{T_h}+\frac{Q_l'}{T_l}=0 \tag{1.15a}$$

が成り立っている．ここで，カルノー循環を

$$Q_h+Q_h'=0 \tag{1.15b}$$

なる条件を満たすように選ぶことができる．(1.14),(1.15b) 式から，未知数 Q_h' と Q_l' が決まる．その結果を (1.15a) 式に代入すると

$$\frac{Q_h}{T_h}-\frac{Q_l'}{T_l}=\frac{Q_h}{T_h}+\frac{Q_l+W}{T_1}=0. \tag{1.15c}$$

ここでクラウジウスの原理を適用すると $W\geq 0$ でなければならない．このことは，

$$\frac{Q_h}{T_h}+\frac{Q_l}{T_l}+N=0, \quad N\geq 0 \tag{1.16}$$

と表わされ，任意の循環機関の効率は，準静的なカルノー循環機関の効率よりも低いということと同等である．N は循環過程で発生したエントロピーである．

(1.16) 式を一般化して，

$$\oint\left\{\frac{d'Q}{T^{\mathrm{R}}}+d'N\right\}=0, \quad d'N\geq 0 \tag{1.17}$$

と書くことができる．T^{R} は外系の温度である．(1.17) 式の積分を実行する熱力学的変数の空間は循環機関の性格に従って定義しなければならない．

(1.17) 式の線積分が不可逆な部分と準静的部分に分けられる場合について考察してみよう．すなわち，

$$\int_{\mathrm{irr},a}^{b}\left\{\frac{d'Q}{T^{\mathrm{R}}}+d'N\right\}-\int_{\mathrm{rev},a}^{b}dS=0 \tag{1.18}$$

である．積分は，不可逆的経路と準静的経路に沿って系の状態が (a) から状態 (b) に移行したことを表わす．一般に前者の変数空間は後者の空間を含むので

$$\int_{\mathrm{irr},a}^{b}\left\{\frac{d'Q}{T^{\mathrm{R}}}+d'N-d\Psi\right\}=0, \quad d\Psi=dS+d\Phi. \tag{1.19}$$

ただし

$$\int_{\mathrm{irr},a}^{b}\{dS+d\Phi\}=\int_{\mathrm{rev},a}^{b}dS$$

である．すなわち，$d\Phi$ は定義した状態空間に成分をもたず，不可逆性を表わす新たな巨視的変数によって表わされていると考える．

1-5 節　カラテオドリーの原理

経験温度は (1.1) 式のように圧力と体積の関数として定まる．したがって，

熱素説に従って

$$dQ = \tilde{C}_v dp + \tilde{C}_p dv \tag{1.20}$$

と書いて，熱の性質を議論してみよう．“比熱”が

$$\left(\frac{\partial \tilde{C}_p}{\partial p}\right)_\theta = \left(\frac{\partial \tilde{C}_v}{\partial v}\right)_\theta \tag{1.21}$$

の関係を満たしていると仮定できるとき dQ は圧力・体積空間で完全微分になり任意の循環過程にたいして循環線積分がゼロになる．一方，理想気体の実験結果は，定圧比熱は圧力に無関係であることを示している．したがって，dQ を状態変数と仮定することはできない．このことは熱力学第2法則に関係する．

カラテオドリーは，熱力学第2法則を熱・仕事概念から独立させて一般的な巨視的変数の空間で定式化した．彼の原理は次のように述べられる：

どのような初期状態でもその近傍に断熱過程によって到達することができない状態が必ず存在する．

この原理が熱力学第2法則と同等であることを示すために，内部エネルギー $U\,(=A_1)$，体積 $V\,(=A_2)$，およびその他の示量変数 $A_i\,(i=3, 4, \cdots, f)$ で張られた変数の空間，熱力学的状態空間を導入する．簡単のためこれらの示量変数の組を $\{A_i\,;\,i=1, 2, \cdots, f\}$ で表わすことにする．熱力学的諸状態は，この空間の各点によって代表される．このことは力学状態は位相空間の代表点で表現されることと同じである．次に，パフ形式と呼ばれる微分形式

$$d\omega = \sum_{j=1}^{f} X_j \cdot dA_j \tag{1.22}$$

を定義する．X_j は $A_i\,(i=1, 2, \cdots, f)$ のある関数である．ある点Pの任意の近傍に条件 $d\omega=0$ を満たす曲線に沿って到達することのできない点群が存在するときには，上のパフ形式には積分因子が必ず存在する（カラテオドリーの定理）．熱力学にこの定理を適用するには熱力学第1法則は

$$d'Q = \sum_{j=1}^{f+2} F_j \cdot dA_j \tag{1.23}$$

であることを用いる．今，任意の状態点Aの近傍 $U(\mathrm{A})$ をとり，この近傍内のすべての点は点Aから断熱過程によって到達可能であると仮定する．内部エ

ネルギーに関して $U(\mathrm{A})<U(\mathrm{B})$ であるような別の点Bが近傍 $U(\mathrm{A})$ 内にとれたとする．次に，変数の組 $\{\alpha_i\}$ の値は固定し系は外部から熱 Q を受ける過程によって点Aから点Bに達する経路ABがとれたとしよう．一方，点Bは近傍 $U(\mathrm{A})$ 内にとったから，変数の組 $\{\alpha_i\}$ の値を調節すれば点Bから点Aにもどる断熱過程が見つかり，この過程では仕事 W が得られる．これで1つのサイクルABAが完了するから，$Q=W$ である．この結果は熱を仕事に変換したことを意味しており，熱力学第2法則に反する．カラテオドリーの原理は，クラウジウスの原理と同等である．

1-6 節　熱の本質

17, 18世紀，気圧や真空概念の誕生を契機にして，気体の力学的性質の研究が発展した．熱学の最初の対象は，気体の熱的現象であった．ガリレオが空気の熱膨張を利用して温度測定した200年後に，理想気体の状態方程式が発見された．この法則は，一定の条件下では気体の種類に無関係に成り立っている．気体の個別性は，単に気体分子の質量の違いとしてこの式に反映されるだけである．熱力学的状態方程式は，孤立系を十分長い時間放置したときの熱平衡状態を記述する概念に属しており，状態変化を記述しない．分子論の見方からすれば，熱力学的状態の変化は注目している系と外部系との微視的な相互作用によって起きると考えなければならない．熱力学においては，この相互作用は熱や仕事のエネルギー形態（エネルギー一元論）や境界条件として扱われる．この方法は原子や分子に関する科学的な知識が確立していなかった時代には妥当なものであった．古典熱力学は，物質を構成している原子や分子の詳細な描像にある程度まで独立に展開された物質科学なのである．

前節に示しておいたように理想気体の定圧比熱が圧力に依存しないという実験結果は，たとえ準静的過程の範囲内に限定した場合でも，熱素説に基づいた古い熱理論が破綻することをあらわにした．カルノーは，熱機関を理想化して水車との類似で考察するが，依然として熱を水量にたとえた熱素説の立場にとどまっていた．しかし，熱の本質に迫る方法として彼が開発した思考実験の方法は，準静的過程という概念を使って熱現象の不可逆的要因，すなわちエント

ロピー概念を抽出する見事なものであった．この熱理論の発展段階では，環境の熱を系の示量変数で表現することが主目的であり系を構成している分子群の詳細な知識を必要としていなかった．エントロピーはエネルギーを質的に特徴づける量になっていることが次第に明確になっていった．熱 $d'Q$ の分子論的表現は，アインシュタインの1903年の論文にはじめて登場した．

エントロピーと熱力学の第2法則の関係は，エントロピーが生成される速度という概念にまで展開されなければ完結しない性格のものであったが，一般にエントロピー生成は流れを特徴づける量の自乗に比例するという事情のために精密な議論は熱技術の発展を待つほかなかった（1-3-2項参照）．19世紀には熱電気現象のような本質的に不可逆な現象も平衡熱力学で解析されていたのであった．

エントロピー生成という概念は，従来まで力学によっては解決することができなかった現象推移の一方向性に解決を与えた．ボルツマンは，不可逆性の根拠を分子間の衝突の過程の統計的解析に求めた．かくして，不可逆過程の研究は力学の対象から原子分子の運動の研究へと本質的な第一歩を踏み出し，統計力学の生みの親となった．しかし，原子・分子的物理過程の知識が不十分で，現象論の立場では取り扱うことのできない問題においてボルツマンの気体運動論が威力を発揮するまでに物理学の研究段階が達していなかったので，ボルツマンの理論を否定し論難する攻撃が絶えなかった．

熱の移動の仕方には，熱伝導，熱放射，対流の3つの形態がある．熱学の最初の対象は，主に熱伝導に関するものであった．19世紀にはいって熱伝導の研究を通して力学と熱学との差異が次第に明確にされていくのであったが，熱伝導は熱素の拡散と考えても理論に矛盾は現われなかった．熱輻射は，高温物体から低温物体へ熱が真空領域を隔てて移動する現象であり，今世紀の初頭に量子力学を産み出した対象であった．ボルツマンは，バルトリの考え方をヒントに，熱輻射を理想気体と同様にモデル化してステファンの4乗法則を証明したが，そこには光量子仮説に通じる基礎概念がもちこまれていた．量子物理学は，プランクとアインシュタインによる熱輻射論の研究のなかで直接ボルツマンの統計力学に端を発したものであった．

第3の形態である熱の対流ではエントロピー生成が有限の値をとる．したが

動力学的階層	運動論的階層	熱力学的階層[1]
相関時間 τ_c	平均自由時間 $\tau_f(\gg\tau_c)$	流体力学的緩和時間 $\tau_r(\gg\tau_f)$
リウヴィル-フォン・ノイマン方程式($\Delta Q=0$)[2] マスター方程式 ($\Delta Q\neq0$)	ボルツマン方程式 ($\Delta Q=0$)	フォッカー-プランク方程式 ($\Delta Q\neq0$)
N粒子位相空間 (Γ 空間)	1粒子位相空間 (μ 空間)	熱力学的変数の空間 (ギブス空間)
ギブスの統計集団	ボルツマンの統計集団	オンサガーの統計集団
パウリ型のH定理	ボルツマンのH定理	熱力学的第2法則

(注) 1) 十分に分離され得る複数の緩和時間が存在する開放系では，熱平衡状態からの外れの大きさの度合によって，熱力学的階層はさらにいくつかの階層に分かれる。
2) $\Delta Q=0\longrightarrow$ 断熱系，$\Delta Q\neq0\longrightarrow$ 非断熱系．

表1 熱力学の階層構成

って，熱対流に関する研究は，本来的に不可逆過程の熱力学に属する．今世紀の後半に入って，この領域での非平衡過程の研究には散逸構造論やカオス現象などの目覚ましい進展があった．しかしながら，不可逆現象の現われ方は，幾重にも重なる階層構造と階層間の相互連関の解明という課題を提示していることを忘れてはならない．また，統計力学の時間変数は，空間座標と等価な記号以外の何ものでもないという見方が伝統的であるが，階層が異なると時間変数のスケールを現象に即して取り替えなければならないことはほとんど自明である．連続的で微視的な（力学的）時間の中の運動には，各時刻の現象は単に並列に捉えられるのみで，因果関係自体も関数で表現されるだけであり，本質的意味での継起として捉えられていない．継起的因果関係は，巨視的な時間軸においてはじめて表現されうる性格のものである．

どの階層においても基本となる運動方程式は時間に関する1階ないし2階の微分方程式で記述されるという点で論理的共通性を有するけれども，時間微分の定義には各階層に固有の物理的無限小（下限）が含意されていることを忘れ

てはならない．１つの階層の下限よりもさらに短い時間間隔で観測される物理現象はより微視的な理論によって記述されるのである．したがって，不可逆過程論の１つの課題は，時間に関するスケール変換の物理性をあばきだすことであると筆者は考えている．

第2章

統計力学的エントロピー

エネルギーの質的側面に関係するエントロピー概念は，分子論を前提にして発展してきたが，その一方で分子論に確実な指針を与えるものでもあった．巨視的物理現象の不可逆性の力学的根拠を追及する過程で生まれたボルツマンのエントロピーに関する統計力学的定義

$$S = k_B \log W \quad (k_B：ボルツマン定数,\ W：状態確率)$$

は，熱力学的階層と気体運動論的階層の相互連関性を見事に定式化したものであった．しかし，自然の階層構造に対する（哲学的）理解は時として大変に混乱したものになったこともあった．統計力学的エントロピーは，不可逆性と切り離されて熱平衡状態の諸性質を力学的に解明することに大成功を収めた．エントロピーの統計的解釈は，化学平衡論や固体物理学の１つの出発点を準備した．その一方で，力学の可逆性と熱力学的不可逆性の関係を如何に定式化するかという困難な問題が前面に提示されることになった．

2-1 節　力学の可逆性と熱力学の不可逆性の関係

物理系を構成している原子や分子群の力学的性質から熱力学的に観測される性質を導出する目的で統計力学は誕生した．系の力学はハミルトニアン（したがって，エネルギー）と体積で記述されるから，次はアンサンブルとハミルトニアンの関係を知らなければならない．系のハミルトニアン（一般には，他の運動の恒量でもよい）でアンサンブルが決まる場合には，それはカノニカル・

アンサンブルと呼ばれ，熱平衡系の熱力学的性質を記述するときに用いられる．これは，力学の可逆性と熱力学の準静的変化を関係づける統計力学的概念である．

考察を平衡系から離れて非平衡系の統計力学に移すと，そこには困難な問題が横たわっている．「力学の法則に従うべき系の性質が，なぜアンサンブルの性質によって表現できるか」は，そうした問題の１つに数えられている．この設問では，力学的な時間変化と熱力学的な時間変化，すなわち時間の役割が同一レベルのものであることが暗黙の前提とされている．しかし，粒子運動の時間スケールと熱力学的状態変化の時間スケールの間に大変に大きな開きがあることは，自明である．われわれはこのことを与えられた前提条件として受け入れ，まず，不可逆性に関する現象論を展開しなければならない．このことは熱力学で培われてきた方法論であって，統計力学に移っても引き継がれるべき性格のことがらであると筆者は考えている．すなわち，力学に基礎をおいて，不可逆過程を記述するアンサンブルを考案するときには，熱的現象の不可逆性と階層構造を前提として受け入れ，それらをアンサンブルの満たすべき性質として数学的に厳密に定式化しなければならないのである．

2-1-1　ボルツマンのアンサンブル

マクスウエル（1866）は，確率論的考察と粒子衝突に対して詳細釣合の条件から，気体分子（質量を m とする）の１粒子分布関数が決定されることを証明した．次の２粒子衝突過程を考える：

$$(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2) \longrightarrow (\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2) \text{ と逆過程 } (\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2) \longleftarrow (\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2).$$

これらの過程のエネルギー保存則は

$$\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_1^2+\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_2^2=\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_1'^2+\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}_2'^2 \tag{2.1}$$

である．定常状態における構成粒子の運動量分布関数を $f_1(\boldsymbol{p})$ とすると，詳細釣合の条件は

$$f_1(\boldsymbol{p}_1)f_1(\boldsymbol{p}_2)=f_1(\boldsymbol{p}'_1)f_1(\boldsymbol{p}'_2) \tag{2.2}$$

と表わすことができる．これが熱平衡の力学的根拠である．熱平衡状態を論じるかぎり，粒子間の相互作用の詳細にこれ以上立ち入る必要がないところに統

計力学の最大の利点がある.

(2.1) 式の下における (2.2) 式の一般解は

$$f_1(\boldsymbol{p})=C\exp\left[-\beta\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2\right] \quad (C,\beta：定数) \tag{2.3}$$

で与えられる. 衝突の断面積などは, 分子の種類によって異なるけれども, そのことは (2.2) 式にはまったく関与せず, 分子の物理的特性は, 単に質量の違いとして現われるのみである. このことは, 気体のボイル-シャールルの法則の場合に見られた内容と同じである.

定数 C,β は, この分布関数を用いて気体の熱力学的性質を調べることによって, 決められる. その結果によると,

$$\beta=\frac{1}{kT} \quad (k：ボルツマン定数) \tag{2.4}$$

であることが知られている.

ボルツマン (1868) は, マクスウエルの方法は「簡単すぎて信じ難い」としてより進んだ衝突過程の考察を行い, 粒子に外力が働いている場合にも適用できる分布関数を求めた. 外力のポテンシャルを $\chi(\boldsymbol{R})$ とすると

$$f_1(\boldsymbol{p}\,;\boldsymbol{R})=C\exp\left[-\beta\left(\frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2-\chi(\boldsymbol{R})\right)\right] \tag{2.5}$$

となる. これは, マクスウエル-ボルツマン (平衡) 分布と呼ばれる.

マクスウエルやボルツマンの理論においては, 実在の気体の粒子運動量分布を扱っているので, ギブスのような仮想的系の集団 (次の項で述べる) をもちこむ必要はない. 力学は, 単に 2 粒子衝突過程で保存される物理量 (すなわち, 衝突の不変量) を介して理論に現われるのみである.

不可逆過程においてはエントロピーは必ず増大することを主題に据えるかぎり熱平衡状態の理論の枠内にとどまることは許されない. 熱平衡分布 (2.3) の一意性の証明や状態方程式を分子論の立場から導出する課題などが提起された.

非平衡系の熱力学的現象を記述するアンサンブルは, どのような条件を満たしていなければならないだろうか. 最初の力学的解析方法は, ボルツマンによって提案された. この提案にはポアンカレの再帰定理からの反対論があった. ロシュミットとツェルメロの批判は, 気体運動論の基礎を確立する上で大きな

寄与をした．ボルツマンは，これに反論する過程で，非平衡アンサンブルには力学の法則の他に確率の介入が必須要件となっていることに気づいたのであった．次の節で詳しく述べるように，ボルツマンのアンサンブルには，「衝突数算出の仮定」と「条件A」の2つの条件が要請される．「条件A」は，現象の不可逆性を表現するための必要条件である（詳しくは，2-2節参照）．

2-2節で示すようにボルツマン分布の時間変化は，外場によって駆動される部分（ドリフト項）と粒子間の衝突過程による部分（衝突項）から成り，定常状態はこれら2つの効果の釣り合いとして定義される．不可逆過程論が対象とする非定常状態は，詳細釣合の破れによるものであるから本質的に確率論的である．しかも，この種の状態変化の時間スケールは粒子運動の時間スケールに較べて大きいことはほとんど自明のことである．したがって，1粒子分布関数の時間変化を記述するボルツマン方程式は，力学過程とは別の過程を記述する原理的方程式と見なさなければならない．

2-1-2　熱平衡系のアンサンブル

ギブス（1902）は，一方では，ボルツマンの理論をヒントに，もう一方ではガウスの誤差論を援用して熱平衡系の統計力学を開発した．

孤立系の力学は，基本的にはハミルトニアンを特定することによって論じられる．ボルツマンは，一定のエネルギーをもった孤立系は十分長い時間の後には熱平衡状態に到達し，その後はその周辺で小さなゆらぎが起こっているが事実上その状態に留まるという経験事実を「長時間平均値＝アンサンブル平均値」という形のエルゴード性として定式化した．このことから，同一のエネルギーをもつ多数の孤立系を仮想的に考えると，どの孤立系も同じ確率で熱平衡状態に現われることが分かる．したがって，粒子系の位相(Γ)空間の定エネルギー面の各点に孤立系の代表点が現われることを考慮すると，等確率の仮定の1つの根拠が見えてくる．これがギブスの統計力学の見方であって，孤立系の数は必ずしも十分に大きいとする必要はない．

1903年の熱力学の論文でアインシュタインは，ギブスと独立に熱力学的状態の分布に関する理論を発表した．この方法は，ギブスの方法と同じであると受けとめられている．たとえば，第2法則の証明はギブスのH定理の証明と同じ

である．しかし彼の方法はギブスのそれに尽きないので，アインシュタインの統計力学について簡単に説明しておく．特に，熱と温度を力学的に定義する方法がアインシュタインのアンサンブル導入と不可分である点に注目しなければならない．

全エネルギー以外には運動の恒量が存在しないような物理系について考える．一般化座標と運動量に通し番号をつけて $y_1, \cdots, y_{2n}$ と書けば，正準方程式は

$$\frac{dy_k}{dt}=\varphi_k(y_1, \cdots, y_{2n}) \quad (k=1, \cdots, 2n) \tag{2.6}$$

であったとする．このような同等の系を N 個考えて，ある時刻 t に位相空間の小体積 $dy_1 \cdots dy_{2n}$ に含まれる系の数を

$$dN_t=\varepsilon(y_1, \cdots, y_{2n})d^{2n}\Gamma_n \tag{2.7a}$$

とする．ただし，$d^{2n}\Gamma=dy_1 \cdots dy_{2n}$ である．$t+\Delta t$ における数は

$$dN_{t+\Delta t}=dN_t-\sum_{i=1}^{2n}\frac{\partial(\varepsilon\varphi_i)}{\partial y_i}d^{2n}\Gamma\Delta t \tag{2.7b}$$

となる．定常分布の条件は（2.7b）式の右辺の第 2 項がゼロになることである：

$$\sum_{k=1}^{2n}\frac{\partial(\varepsilon\varphi_k)}{\partial y_k}\Delta t=0. \tag{2.8}$$

これは，(2.6) を用いて

$$-\sum_{k=1}^{2n}\frac{\partial\varphi_k}{\partial y_k}=\sum_{k=1}^{2n}\frac{\partial \log \varepsilon}{\partial y_k}\varphi_k=\sum\frac{\partial \log \varepsilon}{\partial y_k}\frac{dy_k}{dt}=\frac{d}{dt}\log \varepsilon$$

と書き直せば，解

$$\varepsilon(y_1, \cdots, y_{2n})\propto e^{-m}\equiv\exp\left[-\int dt\sum_{k=1}^{2n}\frac{\partial\varphi_k}{\partial y_k}\right] \tag{2.9}$$

を与える．一般には，これに $y_1,\cdots,y_{2n}$ の時間的一定な関数がかかっていてよいが，そのような関数はいま仮定によってエネルギーしかなく，定数である．ここで適当な変数変換を定義すれば dN が新しい変数の位相体積に比例することが結論される．これはギブスのミクロ・カノニカル分布である．

カノニカル分布は，孤立系を相互作用がほとんど無視できる 2 つの部分系，すなわち熱浴系と対象系，から構成されていると考えれば得られる．孤立系としたときの熱平衡状態の温度が熱浴の絶対温度になる．全系のエネルギーを

$E=H+R$ で近似できるとする．R は熱浴のエネルギーである．上で求めた dN を熱浴の自由度 Γ_R に関して積分すると

$$dN_c \propto d^{2N}\Gamma_c \chi(E),$$

$$\chi(E)=\int e^{-2hR}\ d^{2n-2N}\Gamma_R \approx e^{-2hE}\omega(E).$$

h は定数である．dN_c が最大になる条件は $\chi'(E)=0$ であり，これから温度関数

$$h=\frac{1}{2}\frac{\omega'(E)}{\omega(E)} \tag{2.10}$$

が得られる．h（$=1/4kT$）が，絶対温度の逆数に比例すること，および運動エネルギーの平均値に関係することも証明できる．本質的な点は，温度関数は熱浴の状態に依存するのみで系と熱浴の相互作用の詳細には無関係であるということである．

これで，孤立系の力学が正準方程式系（2.6）で記述されることから，カノニカル分布が導出できたのであるが，アインシュタインはここで論理の展開を逆にする．すなわち，統計力学の見方からすると，正準方程式系（2.6）が与えられたとしてもそれらは必ずしも孤立系のみを記述するだけであるとはいえない．系の状態分布が不変である限り孤立系と区別することができないからである．なぜなら，考えている系が外部系から力学的影響を受けていても，正準方程式系（2.6）に現われた関数が

$$\varphi_k=\varphi_k(y,\cdots,y_{2n}\,;\lambda_1,\lambda_2,\cdots\,;t) \tag{2.11}$$

にとれる限り，孤立系に関する議論が変更なしにこの系にも適用できる．ただし，λ_i（$i=1,2,\cdots$）は外部変数である．系の全エネルギーはこれらの外部変数にも依存することはいうまでもない．アインシュタインは，このような系を断熱系と呼んだ．したがって，準静的な断熱過程の条件は

$$\sum_j \frac{\partial E(y\,;\lambda)}{\partial y_j}\varphi_j(y,\lambda\,;t)=0 \tag{2.12}$$

となる．

任意の準静的過程における系のエネルギーの変分は次の式で与えられる：

$$dE=\sum_k \frac{\partial E}{\partial \lambda_k}d\lambda_k+\sum_{j=1}^{2n}\frac{\partial E}{\partial y_j}dy_j=\sum_k \frac{\partial E}{\partial \lambda_k}d\lambda_k+dQ, \tag{2.13a}$$

$$dQ = \sum_{j=i}^{2n} \frac{\partial E}{\partial y_j} dy_j. \tag{2.13b}$$

dQ が熱である．

この系のカノニカル分布は，

$$dW = \exp\left[c - \frac{E(y, \lambda)}{2kT}\right] d^{2n}\Gamma,$$

$$dW' = \exp\left[c' - \frac{E(y, \lambda + d\lambda)}{2kT}\right] d^{2n}\Gamma$$

であって，c, c' によって規格化されている：$\int dW = \int dW' = 1$．したがって

$$\int \left\{dc - \frac{E}{2} d\left(\frac{1}{kT}\right) - \frac{1}{2kT} \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda_j} d\lambda_j \right\} \exp\left[c - \frac{E}{2kT}\right] d^{2n}\Gamma = 0$$

が得られる．この式と（2.13a,b）式から

$$\frac{dQ}{T} = d\left(\frac{E}{T} - 2kc\right) \equiv dS \tag{2.14}$$

となることが分かる．このようにしてエントロピーが導入できた．

アインシュタインの1902年の『熱平衡と熱力学第 2 法則の運動論』は，次の文章で終わっている：エントロピーの式は，それが単にエネルギーと絶対温度に関係するだけで，ハミルトニアンの特殊な形にはもはや依存していないという理由で注目に値する．この事実は，温度関数に対して見出した式もそうであったが，われわれの得た結論はここで用いた力学的説明よりも一般的であることを暗示している．

アインシュタインの理論は後にブラウン運動の研究においてその正当性を見事に証明した．このとき，アインシュタインは状態確率 W からエントロピー S を求めるとしたエントロピーの定義式を逆に「熱力学的エントロピー S から状態確率 W を求める」 手段として用いた．このように考えることで，微視的現象に見られるであろう熱力学の第 2 法則からの逸脱の可能性が指摘されたのであった．

2-2 節　ボルツマン方程式と H 定理

気体分子運動論は，原子または分子の集まりが全体として示す熱力学的性質

を解き明かそうとする統計力学である．統計力学は，不可逆過程を含む巨視的現象を粒子の力学を基礎に解釈することを目標としている．古典力学は対象の巨視的性格を反映した機械論であるということができる．古典力学の対象は，無限回反復を繰り返すことを要請されたモデルであるから，本質的に時間を含んでいない．時間は空間座標と同レベルの独立変数とみなされ，その文脈で不可逆性が論じられてきた．熱力学的変化を記述するためには，まず時間パラメータの物理と因果律の形式について論じなければならなかったはずである．しかし，因果律は力学的因果律に限定され，微視的対象を扱う場合には力学像に不完全さがつきものであるから，古典力学の概念に対応した統計力学的概念を用いなくてはならないことは次第に認められて行ったが，時間スケールの課題は明瞭な形式で論じられるにいたらなかった．

気体の巨視的状態を記述する量として，気体粒子の分布関数 $f_1(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,;t)$ を用いる．$\boldsymbol{p}$ は粒子の運動量，$\boldsymbol{r}$ は粒子の位置座標である．熱力学の状態空間概念に対応して運動量と座標によって定義される 1 粒子の状態空間，μ 空間，$(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})$ を考え，各点の確率測度として分布関数を用いる．分布関数は，運動量が $\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{p}+d\boldsymbol{p}$，位置座標が $\boldsymbol{r}$ と $\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}$ の間にある粒子数として導入される．この理論は，気体を完全弾性衝突を繰り返している粒子の集合と見なし，次のような方程式を基本的原理として採用する：

$$\frac{\partial f_1}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\frac{\partial f_1}{\partial \boldsymbol{r}}+\boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f_1}{\partial \boldsymbol{p}}=\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}. \tag{2.15}$$

ここで m は気体粒子の質量である． 右辺の項は衝突項と呼ばれ，具体的な形を求めるためには粒子間の衝突の解析を行わなければならない．このとき最も基本的な仮定として，「衝突数算出の仮定」 を導入する．希薄な気体の場合には，巨視的には頻繁に，しかし微視的には時折繰り返される衝突は完全無秩序であるとみなされる．この仮定の他に，「十分離れていて相互作用が無視できる位置にいる 2 個の粒子が互いに接近してきて衝突する回数を算出するとき，衝突前にはそれらの粒子の間には統計的相関がないと仮定することが許される」という条件（条件Aと呼ばれる）を付ける．すなわち，この条件Aは，時間に「向き」を持たせる条件なのである．そのことを反映して，ボルツマン方

程式（2.15）は，時間反転に関して対称的ではなくなっている．「衝突数算出の仮定」と条件Aが，ボルツマンの非平衡アンサンブルを特徴づける．したがって，ボルツマン方程式は粒子系の力学法則とは独立のものと考えられている．ボルツマン方程式は，次の節で述べるリウヴィル方程式とは本質的に異なる概念であることを強調しておく．

ボルツマンの気体運動論は，分子間の衝突過程の解析の外にもさまざまな仮定を必要とするなど複雑な理論構造をもち，現象論に比べてはるかに困難な計算を必要とした．しかし，ボルツマン方程式は，気体の粘性係数や拡散係数の計算にまず適用され多くの成果をおさめた．

次に，ボルツマンの最も独創的な研究であるH定理について述べることにする．1粒子の運動量分布関数 $f(\boldsymbol{p}, t)$

$$f(\boldsymbol{p}, t)=\int f_1(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,; t)d^3\boldsymbol{r} \tag{2.16}$$

の汎関数

$$H(t)=\int f(\boldsymbol{p}, t)[\log f(\boldsymbol{p}, t)-1]d^3\boldsymbol{p} \tag{2.17}$$

をボルツマンの H 関数と呼ぶ．この汎関数は，物理系の各時刻における無秩序の度合いを表わす量である．ボルツマン方程式の衝突項を2粒子衝突で近似し前節の2つの条件を課すとき，

$$\frac{dH}{dt}=\frac{1}{4}\int g\sigma(g, \theta)(f_1'f_2'-f_1f_2)\log\left(\frac{f_1f_2}{f_1'f_2'}\right)d^3\boldsymbol{p}_1d^3\boldsymbol{p}_2d\Omega \tag{2.18}$$

が得られる．$f_i'=f(\boldsymbol{p}_i', t)\ (i=1, 2)$ などと略記した．$\sigma(g, \theta)$ は衝突の微分断面積である．$d\Omega$ は衝突の立体角である．（2.18）式の右辺の被積分関数は決して正にならないから

$$\frac{dH}{dt}\leq 0 \tag{2.19}$$

が常に成り立つ．H 関数は減少するのみであり，

$$f_1f_2=f_1'f_2' \tag{2.2}$$

の時に限り減少が止まる．これは，ボルツマンのH定理と呼ばれる．ボルツマンのH定理は，任意の初期分布関数から出発しても系の分布関数は粒子の衝突時間と同じ程度の時間内にマクスウエル型の熱平衡分布に落ち着くと主張する．

これが気体運動論に見られる不可逆性である．

ここで再び次の点を強調しておこう．1-2節において，気体法則には「普遍な形式と微視的パラメータ」という2つの根本的要素を含んでいることを知った．ボルツマン方程式も論理構造としてはこれと同じなのである．ここでの微視的パラメータは衝突の断面積であり，対象とする原子・分子の個別性を強く反映する物理量である．すなわち，ボルツマンの気体運動論は着目する時間スケールでの分布関数の時間的変化は微視的な詳細に無頓着な部分と微視的パラメータに敏感な部分とに分離できることを主張しているのである．流体力学の基礎方程式（例：ナビエ-ストークス方程式）や線形不可逆過程の現象論的方程式などもこのような特徴をもっている．

マクスウエルの熱平衡分布は，同一の平均エネルギーを与える分布関数のうち H 関数の値を最小にする分布関数であることを証明してみよう．仮定により，2つの分布関数 f, f_{eq} に対して

$$n\left(\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\right)_{\mathrm{av}}=\int\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}f(\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p}=\int\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p}, \tag{2.20}$$

$$n=\int f(\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p}=\int f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p} \tag{2.21}$$

が成り立つ．これらの条件から

$$\int f(\boldsymbol{p})\log f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p}=\int f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{p})\log f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p} \tag{2.22}$$

であることが分かる．このことと $x\log x-x+1\geq 0\ (x>0)$ から，

$$H[f]-H[f_{\mathrm{eq}}]=\int\left(f\log\frac{f}{f_{\mathrm{eq}}}-f+f_{\mathrm{eq}}\right)d^3\boldsymbol{p}\geq 0 \tag{2.23}$$

が得られる．

H 関数の符号を変えたものを熱力学的エントロピーと解釈することができるから以上の結果は，熱力学第2法則に該当していると考えられてきた．しかし，より立ち入った考察が必要である．なぜなら，1粒子分布関数の時間変化を記述する（2.15）式の定常解には運動量のみでなく粒子座標にも依存する解が存在することが知られており，詳細釣合の条件（2.2）式の解は必ずしも絶対熱平衡状態に限定されていないからである．衝突不変量で特徴付けられた局所平衡状態も解である．つまり，ボルツマンのH定理は「任意の非平衡状態

から出発しても系は局所平衡状態に緩和していき，その後の系の時間発展は通常の流体力学的記述に従う」ことを主張する．1粒子描像に立つとき，この緩和過程の不可逆性は，ボルツマン方程式の衝突項の存在（すなわち，分子論的力学過程）に基因する．気体運動論とは時空間スケールが異なり，多粒子間相関が物理的に重要な働きをしている流体力学的過程に現われる不可逆性は，ボルツマンのH定理によって論じることはできない（第7章参照）．換言すれば，気体運動論から離れてみると，熱力学的不可逆性のなかには1粒子猫像によって記述することのできない不可逆現象が存在するのである．H定理に関する理論は，うわべだけの完結性をもたず，常に新しい問題を提起し続けているのである．

2-3節　エルゴード理論の発展

ボルツマンは μ 空間の確率測度として1粒子分布関数を用いて気体運動論を展開したのであったが，系の全粒子の位相空間，Γ 空間，に N 粒子分布関数 $f_N(\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N\,;\,\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N\,;\,t)$ を導入することができる．この分布関数はリウヴィル方程式

$$\frac{\partial f_N}{\partial t}=-\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\boldsymbol{p}_i}{m}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{r}_i}+\boldsymbol{F}_i\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i}\right)+\sum_{i>j}^{N}(\nabla\phi)_{ij}\cdot\frac{\partial f_N}{\partial \boldsymbol{p}_i} \tag{2.24}$$

に従って運動する．ただし $\phi(\boldsymbol{r}_{ij})$ は粒子 i, j 間のポテンシャル，$\boldsymbol{F}_i$ は i 番目の粒子に作用する外力である．この方程式は，力学的にはニュートン方程式と同等である．

Γ 空間全体における H 関数として $H_N(t)=\int f_N \log f_N\, d\Gamma$ をとると，力学的情報が完全に保持されるから，この量は常に一定である．したがって，H定理を得るためには何らかの意味で力学的情報が減少する物理的機構を導入しなければならない．

よく用いられる論理は，マクスウエルの次の主張である：「力学系の状態の時間発展は，いつかは最初のエネルギーで決まる Γ 空間内の等エネルギー面上のすべての状態点を通過する」．ボルツマンは，このことを利用して等エネ

ルギー面上で一定の値をとる確率分布を考え，このような分布関数によって表わされる系をエルゴード的であると呼んだ．もう1つの論理は，H 関数の時間変化を追及することを断念して時間平均の意味で H 関数が減少することを証明しようとする方法である．これが，フォン・ノイマンの方法である．これは準エルゴード定理と呼ばれる．

ボルツマンのエルゴード性は，バーコフによって証明された．Γ 空間の初期位相点をPとし，時間 t の後の位相点を P_t とする．この定理によれば，ルベーグ測度ゼロの集合（$\sigma(E)=0$ の集合，E と書くことにする）を除く全ての初期位相点に関して，その刻々の時刻の位相点の関数 f の時間平均

$$\frac{1}{T}\int_0^T f(\mathrm{P}_t)dt \tag{2.25}$$

は，$T \longrightarrow \infty$ である一定の極限値に近づく．この定理は，関数 f の長時間平均が平衡状態の値に近づかないような Γ 空間の初期位相点は実際上存在しないことを主張している．しかし，集合 E が Γ 空間内に見つかる確率を $v(E)$ とすると，バーコフの定理が統計力学的に正当化されるのは $\sigma(E)=0$ から $v(E)=0$ が導かれる場合に限られる．統計力学に従えば，われわれに興味ある分布関数は十分時間が経過した後にはほとんど全ての初期条件の下で熱平衡分布に接近する分布である．この現象論を公理化したものが，「$\sigma(E)=0$ から $v(E)=0$ が導かれる」という定理である．

振動子モデル

次の式で与えられる方程式

$$X(t)=A\sin 2\pi(v_x t+\delta_x), \quad Y(t)=B\sin 2\pi(v_y t+\delta_y)$$

に従って2つの方向に振動している質点を考える．振動数の間に

$$n_x v_x + n_y v_y = 0$$

を満たす整数 n_x, n_y が存在しない限り，軌道は $X=\pm A$, $Y=\pm B$ で囲まれた領域の任意の点にどれだけでも近づく．すなわち，座標に関する限り（準）エルゴード的である．しかし，座標と運動量の空間（μ 空間）の等エネルギー面の任意の点に十分近づくことができるわけではない．エネルギーは同じでも，振幅 A, B は別の値をとるように設定することは何時でも可能である．したが

って，（準）エルゴード仮定は，力学の原理とは独立な統計力学にとって不可欠の仮定なのである．

物理学者の間でエルゴード問題が盛んに論じられたのは，エネルゲティーク・アトミスティーク論争の激しかった前世紀末であり，今世紀に入って，バーコフやフォン・ノイマンによってほとんど解決された．若い頃の伏見康治は，バーコフ定理が統計力学の教科書で正当に扱われていないと不満を述べていた．彼は問う：

トルマンらは力学に統計的方法を適用するにあたって，付加すべき新しい原理として平等確率の仮定を取ろうと云ふのである．（中略）今問題となるのは，此の平等確率の仮定を仮定としてではなく力学法則そのものから導出することが必要であるか，必要ならば如何にして導き出すかの 2 点である．（中略）平等確率の仮定は即ち静的な統計的分布に関するものであるから，成立した平衡状態の性質を論ずることは出来やうが，如何にして平衡状態が成立するかを説明するには不十分である．

伏見は，熱力学は平衡状態を扱っているが，時間は 2 つの意味で陰にその役割を表わしているという．1 つは，“十分長く待てば平衡に近づく”ということであり，もう 1 つは，“十分ゆっくりと変化させる”である．統計力学の基礎は，平等確率の仮定だけでは不十分であり，エルゴード理論が必要であると主張する．平等確率の仮定は，等エネルギー面上に確率を定義する際の根元事象群の導入に当たる．しかし与えられた系がエルゴード的であるか否かは，系の物理的性質に強く依存することであって全ての系に通用することではない．

近年，力学のカオス理論の発展にともなって，エルゴード問題はふたたび数学者や物理学者の関心を集めている．数学は常に明確に定義されたものから出発する．しかし，かつてコーシーが，「コーシー数列がある極限値に収束する」ことをいわば実験法則として要請したように，数学は数学以外の結論を自明のものとして受け入れなければならないことがある．バーコフの定理は「ルベーグ測度がゼロの集合は，実際に観測される確率もゼロである」ことを仮定してよいときにのみ正当化されるだけである．われわれは，込み入った数学的議論のために，議論そのものがどのような物理現象に立脚しているのかを見失って

しまっていないかどうかを常に反省して進めなければならない．

2-4 節　最大原理と輸送係数

ボルツマン方程式（2.15）式を用いて気体の粘性係数や熱伝導率などの輸送係数を具体的に求めるには複雑な計算を実行しなければならない．この場合一般に，何らかの近似法を開発しなければならない．開発された近似法のなかには，単なる近似法に留まることなく物理理論として不可逆性を別の側面から解明するのに役立つものがある．輸送係数に関する変分原理はそのような特徴を備えた優れた方法の代表例である．

詳細釣合の条件を満たす分布の一般的解は

$$f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}) = n(\boldsymbol{r})\left(\frac{1}{2\pi mkT(\boldsymbol{r})}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{(\boldsymbol{p}-P(\boldsymbol{r}))^2}{2mkT(\boldsymbol{r})}\right] \tag{2.26}$$

である．$P(\boldsymbol{r})\ (=mv(\boldsymbol{r}))$ は気体の全体としての流れの運動量である．このことを念頭に，ボルツマン方程式（2.15）を次の近似

$$f_1(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,;t) = f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r})(1+\varphi(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,;t)), \quad |\varphi(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r};t)| \ll 1 \tag{2.27}$$

の範囲で解くことを考えてみる．次の条件は容易に確かめられる：

$$\int f_{\mathrm{eq}}\varphi(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,;t)d^3\boldsymbol{p} = 0, \quad \int f_{\mathrm{eq}}\varphi(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,;t)p_\alpha\, d^3\boldsymbol{p} = 0 \quad (\alpha = x, y, z),$$

$$\int f_{\mathrm{eq}}\varphi(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,;t)\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}\, d^3\boldsymbol{p} = 0. \tag{2.28}$$

第 1 の条件は，

$$\int f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,;t)d^3\boldsymbol{p} = \int f_1(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,;t)d^3\boldsymbol{p} \quad (\text{粒子数の保存則})$$

と同等である．第 2 は，運動量の保存則であり，第 3 は，エネルギーの保存則である．これらの条件を満たす関数は，一般に

$$\varphi(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,;t) = -\boldsymbol{a}\cdot\frac{\nabla T}{T} - \sum b_{\alpha\beta}\frac{\partial V_\alpha}{\partial r_\beta} + c + \boldsymbol{d}\cdot(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{P}) + e\left(\frac{(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{P})^2}{2m}\right) \tag{2.29}$$

と書ける．運動量の関数 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, c, $\boldsymbol{d}$, e は，ボルツマン方程式に代入して決定しなければならない．

輸送係数に対する変分原理を定式化するとき，次のような内積を定義すると

便利である：

$$\{a_\alpha, h_\alpha\}=\iiint f_{\mathrm{eq}} f_{\mathrm{eq},1}(a'_\alpha+a'_{\alpha 1}-a_\alpha-a_{\alpha 1})(h'_\alpha+h'_{\alpha 1}-h_\alpha-h_{\alpha 1})\sigma\, d\omega d^3\boldsymbol{p}_1 \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}$$

$$(\alpha=x, y, z). \quad (2.30\mathrm{a})$$

この内積は，ボツツマン方程式の衝突項の構造に由来しており，次のような基本的条件を満足している：

$$\{a_\alpha, h_\beta\}=\{h_\alpha, a_\beta\}, \quad \{Aa_\alpha+Bb_\alpha, h_\beta\}=A\{a_\alpha, h_\beta\}+B\{b_\alpha, h_\beta\}, \quad \{a_\alpha, a_\alpha\}\geq 0$$

$$(A, B：\text{定数}). \quad (2.30\mathrm{b})$$

いま，関数 a_α を考えると，これは条件

$$\overline{a_\alpha(p_\alpha-P_\alpha)}=0 \tag{2.31}$$

を満たす．ただし，

$$\bar{A}=\int Af(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{r}\,; t)d^3\boldsymbol{p}$$

とおいた．また，任意の関数 h_α に対して

$$\{a_\alpha, h_\alpha\}=n\overline{\left(\frac{p^2}{2mkT}-\frac{5}{2}\right)\frac{P_\alpha}{m}h_\alpha} \tag{2.32}$$

が得られる．そこで関数 a_α と同じ条件，$\overline{h_\alpha(p_\alpha-P_\alpha)}=0$, を満たし，その上 $\{h_\alpha, h_\alpha\}=(2.32)$ の右辺を満たす関数 h_α を選んだとすると，

$$\{a_\alpha, a_\alpha\}\geq\{h_\alpha, h_\alpha\} \tag{2.33}$$

が得られる．すなわち，関数 a_α は条件 (2.31), (2.32) を満たす関数 h_α のうちで，$\{h_\alpha, h_\alpha\}$ を最大にする関数なのである．

この結果を利用すると，輸送係数の値が変分法的に決定される．たとえば，熱伝導係数は

$$K_T=\frac{k}{3}\{a_\alpha, a_\alpha\}\geq 0 \tag{2.34}$$

で与えられることが分かっているから，上の2条件を満たす関数のうちで内積を可能な限り大きくるものを求めると，それが熱伝導係数の良い近似値を与える．熱伝導係数の値が正であることは，1粒子描像の場合の内積の定義とボルツマン方程式の衝突項の構造に由来する．

2-5節　密度関数と伏見関数

確率論に強い関心を抱いていた伏見康治は，統計力学における中心極限定理の役割を深く分析している．統計力学での中心極限定理の応用は，ファウラーらによってはじめられていたが，伏見は彼等の方法にある極限操作の煩雑さを取り除いた．

1940年伏見康治は，統計力学と熱力学の関係についても考察し，密度行列に関する重要な論文を発表した．これは，密度行列に関する当時の成果を統一した視点から整理した彼の学位論文を下地にしている．伏見関数は，この論文に登場する．

物理系の座標を $\{q, q'\}$，量子力学的ハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}$ の固有値を $\{E_k\}$，量子力学的固有関数を $\{\phi_k(q)\}$ とすると密度行列の要素は

$$\rho(q, q')=\frac{1}{Z}\sum_k e^{-\beta E_k}\phi_k(q)\,\overline{\phi}_k(q') \tag{2.35}$$

と書ける．行列要素の近似値は，固有関数の近似式を用いて求められる．たとえば，WKB 近似をとれば古典的な密度行列を得る．(2.35) は統計演算子

$$\rho_\beta=e^{-\beta\mathcal{H}} \tag{2.36}$$

の座標表示にほかならない．ここに $\mathcal{H}$ は系のハミルトニアンである．この演算子の特徴は，半群をなすところにある：

$$\rho_\beta\rho_\delta=\rho_{\beta+\delta}. \tag{2.37}$$

密度行列 $\rho(q, q')$ に対して

$$\rho_{\mathrm{H}}(P, Q)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\rho(q, q')\,\Psi_{PQ}(q)\,\Psi_{PQ}(q')\,dqdq' \tag{2.38}$$

を伏見関数という．量子力学的な密度行列に古典的な運動量と位置座標の同時確率という解釈を与える目的で伏見康治が考案した (1940)．もちろん，それは文字どおりには不可能だから，それぞれに $\sqrt{\gamma}$ と $1/\sqrt{\gamma}$ 程度の不確定を許すことにする．ここに

$$\Psi_{PQ}(q)=\left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{1/4}\exp\left[-\frac{\gamma}{2}(q-Q)^2-iPq\right]\quad(\gamma>0) \tag{2.39}$$

である．P と Q を実軸上に動かした $\Psi_{PQ}(q)$ の集合を考えると，その元は相互に $(P-P')^2 \gg \gamma, (Q-Q') \gg 1/\gamma$ なら事実上，直交し，

$$\frac{1}{2\pi}\int \Psi_{PQ}(q)\,\Psi^*_{PQ}(q')\,dPdQ = \delta(q-q')$$

の意味で完全系（実は過剰完全系）をなす．この関数系はフォン・ノイマンが『量子力学の数学的基礎』で導入した．

$r \equiv q-q',\ \bar{q} = (q+q')/2$ とおけば，(2.38) は 2 段に分けて

$$\rho_{\mathrm{H}}(P, Q) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\rho}(r)\exp\left[-\frac{\gamma}{4}r^2 - iPr\right]dr, \tag{2.40a}$$

$$\bar{\rho}(r) = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} \rho(q, q')\exp[-\gamma(\bar{q}-Q)^2]\,d\bar{q} \tag{2.40b}$$

と書くこともできる．

伏見関数は，同時確率に相応しい次の性質をもつ：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dP \int_{-\infty}^{\infty} dQ\ \rho_{\mathrm{H}}(P, Q) = 1.$$

$\rho(q, q') = \sum_n p_n \phi_n(q)\phi^*_n(q')\ (p_n \geq 0)$ であれば

$$\rho_{\mathrm{H}}(P, Q) \geq 0.$$

さらに言えば

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\mathrm{H}}(P, Q)\,dQ = \frac{1}{2\pi}\int \rho(q, q')\exp\left[-\frac{\gamma}{4}(q-q')^2\right]e^{-iP(q-q')}\,dqdq',$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\mathrm{H}}(P, Q)\,dP = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}}\int \rho(q, q)\exp[-\gamma(q-Q)^2]\,dq,$$

となり，それぞれ $\gamma \ll \alpha, \gamma \gg \alpha$ のとき運動量の確率，位置の確率を与える．ただし，$1/\sqrt{\alpha}$ は $\rho(q, q')$ の広がりの目安である．こうした条件を γ がみたさない場合には，ある範囲にわたる確率の平均値になる．

いま，典型的な例として

$$\rho(q, q') = \phi(q)\phi(q'), \quad \phi(q) := \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha(q-q_0)^2/2} e^{ip_0 q}$$

の場合 $(\alpha > 0)$ をとれば

$$\rho_{\mathrm{H}}(P, Q) = \frac{\sqrt{\alpha\gamma}}{(\alpha+\gamma)\pi}\exp\left[-\frac{\alpha\gamma}{\alpha+\gamma}(Q-q_0)^2\right]\exp\left[-\frac{(P-p_0)^2}{\alpha+\gamma}\right]$$

となる．位置座標と運動量の分散は

$$\langle(\Delta P)^2\rangle = \alpha + \gamma, \quad \langle(\Delta Q)^2\rangle = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\gamma}$$

となり，本来の波動関数から計算した値より，それぞれ $\gamma, 1/\gamma$ ずつ大きい．

この論文の2年前に伏見はプランク関数について興味ある議論を展開している．プランク関数は

$$\Psi = \log f(T), \quad f(T) = \int_0^\infty e^{-E/kT} dj(E) \tag{2.41}$$

で与えられる．$j(E)$ は位相体積であり，系の合成に関して次の性質を満足する：

$$j(E) = \int_0^E j_1(E-\varepsilon) dj_2(\varepsilon). \tag{2.42}$$

系のエントロピーと圧力は

$$S = \Psi + T\frac{\partial \Psi}{\partial T}, \quad P = T\frac{\partial \Psi}{\partial V} \tag{2.43}$$

で与えられる．V は系の体積である．位相体積に関する性質 (2.42) は，系の合成に関するエントロピーの加法性の要請から導入されたものである．プランク関数にベルンシュタイン-ヴィーダの定理を適用すると

$$(-1)^n f^{(n)}(T) > 0 \tag{2.44}$$

が成り立っていることがいえる．そこで伏見は，「この特性関数の性質を熱力学的考察から導くことは可能か」と問うのであった．この問題設定は，ギブスの統計力学の基礎を熱力学から論じようとする野心的な試みである．たとえば，定容比熱は

$$C_V = \beta^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \beta^2} > 0 \tag{2.45}$$

であるからこれから ($\beta = 1/kT$)

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \beta^2} = e^{\Psi}\left\{\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \beta}\right)^2 + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \beta^2}\right\} > 0 \tag{2.46}$$

は，熱力学的安定条件からの帰結とみなしうる．さらに進んだ考察をするには，内部エネルギー $U = U(S)$ の関数的特性と $f(T)$ の特性を比較すればよい．

このように展開すると，(2.44) 式が漸近的に成り立つにすぎないので，熱力学的考察のみから統計力学を基礎づけることはできないことが示される．

2-6 節　量子力学的H定理

ガリ版刷りの『物性論研究』が発刊される前の不（非）可逆過程の研究のあらましは，主に数学物理学会誌（Proc. Physico-Math. Soc, Japan）に掲載された論文から知ることができる．当時，いくつかの大学や理化学研究所において，統計力学的研究が行われており，いくつかの潮流があったようである．オンサガーの古典的論文が発表された直後に，杉田元宜はすでに「不可逆過程の熱力学」を今日いうところの局所平衡の仮定の下に築こうと努力していた．熱起電力現象を解析し，ヴィデマン・フランツの法則を熱力学的に証明している．武藤俊之助は，ブラウン運動を確率論的に定式化した．坂井卓三は，H定理の証明を行い，パウリやフォン・ノイマンの理論を拡張している．パウリは，dH/dt の値を求めるに当たって初期状態の位相について平均操作を導入し，その後の時刻においてはパウリ方程式に従うと考えた．フォン・ノイマンは，H 関数の時間平均値はミクロカノニカル分布の場合より大なることを証明し，H定理とした．しかし，フォン・ノイマンの理論は，パウリの位相の無秩序さという概念を欠いていて不可逆性の問題への解答となっていない．坂井はこれら 2 つの理論の関係を明らかにし，双方ともに量子力学的観測過程に対応して平均操作を理論の中にもちこんでしまっていることを示した．

2-6-1　概周期関数

1粒子描像に基づき粒子間の衝突に関して衝突数の仮定を要請するボルツマンのH定理は，力学的可逆性と統計力学的不可逆性の関連を示す微視的概念に属する．この課題を多粒子像に拡張することは，昔からパウリ，フォン・ノイマンらの多くの研究者によって繰り返し論じられてきている．孤立系は，シュレーディンガー方程式に従って運動するから密度行列の時間変化は

$$\rho(t)=e^{-i\mathscr{H}t/\hbar}\rho(t=0)e^{i\mathscr{H}t/\hbar} \tag{2.47}$$

と表わされる．これを用いると，観測量の平均値の時間変化は

$$\langle G\rangle_t=\mathrm{Tr}[\rho(t)G] \tag{2.48}$$

で与えられる．ハミルトニアンの固有値と固有状態を E_n および $|n\rangle$ とすると

$$\langle G\rangle_t=\sum_{n,m}\langle n|G|m\rangle\langle m|\rho_0|n\rangle e^{i(E_n-E_m)t/\hbar} \tag{2.49}$$

と書ける．この結果は，

$$\langle G\rangle_t=\sum_k g_k e^{i\omega_k t} \tag{2.50}$$

であるから，公式（2.49）は，平均値の時間変化は概周期的であり，極限値に近づくことは決して起こりえないことを示している．このことはH定理に反する振る舞いであるが，**ポアンカレ再帰定理の量子力学的表現**と理解されている．

ポアンカレ再帰定理はエルゴード理論の主張を覆えすものと考えられがちであるが，これは誤りである．エルゴード理論は，経験事実を数学的に厳密に定義したのであり，位相空間の混合性（ミックシング）を条件としていて可積分力学系は除外している．

ここで概周期関数について簡単に整理しておこう．$f(t)$ を $-\infty<t<\infty$ で定義された連続関数とする．

任意の t に対し $f(t+\tau)=f(t)$ とする実数 τ が存在するとき，$f(t)$ は（単）周期関数であるといい，τ をその周期という．ワイヤーストラスの近似定理によれば，$f(t)$ が単周期関数であるための必要充分条件は，ある実数 $\omega>0$ と複素数列 $\{\cdots, b_{-1}, b_0, b_1, \cdots\}$が存在して，関数列

$$f_N(t)=\sum_{n=-N}^{N} b_n e^{in\omega t} \quad (N=0, 1, 2, \cdots) \tag{2.51a}$$

によって一様に近似されることである．

これを拡張して，H. ボーアは次のような関数のクラス B を考えた．すなわち，実数列 $\omega_1, \omega_2, \cdots$ と複素数列 $\cdots, b_{-1}, b_0, b_1, \cdots$ が存在して，関数列

$$f_N(t)=\sum_{n=-N}^{N} b_n e^{i\omega_n t} \quad (N=0, 1, 2, \cdots) \tag{2.51b}$$

によって一様に近似される関数のクラスである．

ボーアは，与えられた $\varepsilon>0$ に対して $L>0$ が存在し，任意の t に対して

$$|f(t+\tau)-f(t)|<\varepsilon \tag{2.52}$$

となるような τ が各 a に始まる長さ L の開区間 $(a, a+L)$ に少なくとも一つ存在するとき，関数 $f(t)$ を**概周期関数**とよび，そのクラスが B に一致することを示した．

2つの定理を証明なしに記す*)．

（１） **平均値の定理**　概周期関数は，長時間平均値

$$\langle f\rangle=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(t)dt \tag{2.53}$$

をもつ．

（２） 概周期関数は，そのフーリエ級数により一意的に決定される．ただし，概周期関数のフーリエ級数とは $f(t)e^{i\Lambda t}$ の長時間平均 $a(\Lambda)$ が 0 でない Λ の列 $\Lambda_1, \Lambda_2, \cdots$ をとって

$$f_N(t)=\sum_{n=1}^{N}a(\Lambda_n)e^{i\Lambda n}$$

とおき，$N\longrightarrow\infty$ としたものである．これによって $f(t)$ は一様に近似される．

有限な領域内にある量子力学系は本質的に概周期的であり不可逆性を示さないことを厳密に証明したのは小野 周（1949）であった．彼は，量子力学の波動関数は定数位相を異にしても同じ状態を表わすことを考慮し，２つの波動関数の距離を

$$d(\phi, \psi)=\inf_{\gamma\in[0,2\pi)}\|\phi e^{i\gamma}-\psi\|$$

と定義し，状態 ψ の ε-近傍は $d(\phi, \psi)<\varepsilon$ をみたす状態 ϕ の全体であるとした．そして，次の２つの定理を証明した．

（１） G を連続な（すなわち有界な）作用素とする．任意に与えられた ψ と $\varepsilon>0$ とに対して，ψ の十分に小さい近傍をとれば，その中で

$$|(G\phi, \phi)-(G\psi, \psi)|<\varepsilon \tag{2.54}$$

が成り立つ．

（２） ψ_t を有限領域内にある量子力学系が時刻 t にとる状態とすれば $\|\psi_t-\psi_0\|$ は t の概周期関数である．

この（２）から，ψ_t は有限時間のあいだに ψ_0 の任意の近傍に戻ることがいえる．

体積が有限の量子力学系には概周期性が伴うので，古典力学系のエルゴード

*)［補注］文献８）を参照．

性や位相空間での「混合性」といった概念に基づく議論を有限量子系に適用することはできない．体積を無限大にもっていった量子系では，概周期性は現われない．空間スケールに関しても，時間スケールの場合と同様の階層性が存在することを考慮すると，無限量子系を扱うことにも十分な理由があり，上に述べた概周期性は，熱力学的現象の不可逆性とは一応切り離して考慮されるべきものであるといわなければならない．

2-6-2　H 定理に関する坂井理論

1 粒子問題のエネルギー固有値を粗視的に分類して，(E_i, E_{i+1}) の区間に g_i 個の状態が属するとする．この区間に，N_i 個 $(\sum_i N_i = N)$ の粒子を分配する方法を考える．このときの場合の数を G とすると，ボルツマンの H 関数は

$$H = -\log G \tag{2.57}$$

と定義される．

もし粒子系がエルゴード的であるなら，あるエネルギー層に属する全ての状態は等しい確率をもつことと同等である．一方，系の状態確率 W は，注目している状態の属するエネルギー層の体積に比例するから W の代わりに G を用いることができる．しかし，エルゴード的であることは定常状態にあることと同等であるから，G を用い非定常な場合を論じることは不合理である．

量子力学系のH定理は，次節で詳しく述べるギブスの統計力学で論じることができる．全体系が状態 k に存在する確率を w_k として H 関数を

$$H = \sum_k w_k \log w_k \tag{2.58}$$

と定義する．リウヴィルの定理によって確率 w_k は時間的に一定であるから，力学的に考えたのではH定理は証明されない．それゆえ，ギブスは位相空間を小細胞に分割し各細胞内に平等確率の原理を適用した．時間経過に従って小細胞の形は一般に変形する．今ある 1 つの細胞内でだけゼロでなく他の所では全てゼロになる初期条件の下で確率 w を考えると，時間経過とともに w は多くの小細胞に分割されるであろう（このことは今日ではミックシングと呼ばれている）．このことから

$$H_s \geq H_t \quad (s \geq t). \tag{2.59}$$

これが，ギブスのH定理である．

坂井卓三（1937）は，このH定理を別の角度から考察した．ある物理量 R の固有関数の完全系を $\{\omega_i\,;\,i=1,2,\cdots\}$ とする．いま，時刻 $t=0$ での密度行列は

$$\rho_0=\sum_i w_i P_{[\omega_i]} \tag{2.60}$$

であったとする．w_i は，アンサンブルの状態が固有関数 ω_i をとる統計的重みである．また，射影演算子は任意の波動関数 ψ について

$$P_{[\omega_i]}\psi=(\omega_i,\psi)\omega_i \tag{2.61}$$

と定義する．(ω,ψ) は，関数の空間で定義された内積を意味する．したがって，時刻 $t=0$ での H 関数は

$$H_{t=0}=\mathrm{Tr}[\rho_0\log\rho_0]=\sum_i w_i\log w_i \tag{2.62}$$

である．系の時間発展はシュレーディンガー方程式に従うから，初期状態 ρ_0 から時間 t だけ後の状態 ρ_t^* への密度行列の変化は

$$\rho_0\longrightarrow\rho_t^*=U_t\rho_0U_t^{-1}\quad(U_{t=0}=1) \tag{2.63a}$$

と書ける．U_t はユニタリー発展演算子である．

シュレーディンガー方程式の初期条件を $\psi_{t=0}=\omega_k$ に選んだとすると，時刻 t の値は，

$$\psi_k=U_t\omega_k \text{ ないし } \omega_k=U_t^{-1}\psi_k$$

となる．この手続きを繰り返して，時刻 t における波動関数の完全系 $\{\psi_k\,;\,k=1,2,\cdots\}$ が得られる．このことを利用すると，

$$\rho_t^*=\sum_i w_i P_{[\psi_i]} \tag{2.64}$$

であることが証明される．したがって，時刻 t における H 関数は

$$H_t^*=\mathrm{Tr}[\rho_t^*\log\rho_t^*]=\sum_i w_i\log w_i \tag{2.65a}$$

であり，H 関数は変化しない．

次に，時刻 t で物理量 R に関する観測を行ったとすると，新しい密度行列 ρ_t が ρ_t^* から次の手続きによって求められる：

$$\rho_t^*\longrightarrow\rho_t=\sum_i(\rho_t^*\omega_i,\omega_i)P_{[\omega_i]}. \tag{2.63b}$$

これは観測に伴う波束の収縮である．したがって，H 関数は

$$H_t = \mathrm{Tr}[\rho_t \log \rho_t] = \sum_i (\rho_t^* \omega_i, \omega_i) \log(\rho_t^* \omega_i, \omega_i) \tag{2.65b}$$

となるが，この値は，H_t^* よりも大きくはなれない．したがって，

$$H_t \leq H_t^* = H_0 \tag{2.66}$$

が得られる（第8節も参照）．波束の収縮がH定理の根拠になっているのである．

最近では，H定理の証明というとパウリや微視的階層でのフォン・ノイマンの理論ということになってしまっているが，坂井理論は大変高い価値のある業績である．坂井卓三は，H定理に関するパウリ理論だけでなく，フォン・ノイマン理論の拡張をも試みている．パウリは H 関数の時間変化を求めるにあたって初期状態の位相に関する平均操作を用いて，その後の時刻で成り立つマスター方程式からH定理を導いた．一方，フォン・ノイマンは上で示したように H 関数の時間平均値はミクロ・カノニカル平均値より常に大であることをH定理としたのである．しかし，フォン・ノイマン理論にはパウリ理論において本質的であったランダム位相の概念を含んでおらず，不可逆性の起源の問題への回答とはなっていない．坂井はこれら2つの理論の関連性を分析し，両理論ともに量子力学的観測理論に対応する平均操作をもちこんでいることを示した．この論文の価値を最初に見抜いたのは，伏見康治（1937）であった：

「フォン・ノイマンの原論文を坂井博士の考えの下に吟味して見ると，その妥当性を否定できないまでもその証明価値を半減する事情となる．」

明治以降のこの国への西欧学問輸入を国策としてきたことに関係して，前節の伏見の密度行列の仕事にしてもこの節の坂井のH定理理論にしても，新しい物理学の出発点という意味ではなく，フォン・ノイマン以来の量子統計力学の完成という意味で優れた業績なのである．外国から借りてきた学問の土台の上には，鉢植えの草木には本物の実がつきにくいように，本当の意味での物理学の発展につながらなかった．この意味で湯川秀樹の中間子理論と本質的な相違があった．

2-7 節　ボルツマン方程式の本質：分子運動論の階層性

第 2 節において，不可逆性の理論であるボルツマン方程式は「衝突数算出の仮定」と「条件 A」という 2 つの基本的概念の下に導かれたことを説明した．近年には，第 1 の条件は，力学のカオス論によって基礎づけられると期待された．しかし，大切な点はボルツマン方程式は力学法則のみから導出され得るものではないということである．では，どのような仮定が必要かについて考察してみよう．

N 粒子分布関数に対する力学的方程式，リウヴィル方程式 (2.24) からボルツマン方程式を導出する試みも数多くなされた．代表的な方法の 1 つは，ボゴリューボフによって提案された．まず，s 体の分布関数を定義する：

$$f_s(x_1, \cdots, x_s\,;\,t) = V^s \int \cdots \int f_N(x_1, \cdots, x_N\,;\,t)\,dx_{s+1} \cdots dx_N \quad (x_1 = (\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{p}_i)). \tag{2.67}$$

s 粒子分布関数の時間発展は，原理的にリウヴィル方程式から導出できる．この方法を進めると，1 体分布関数の運動方程式には 2 粒子の分布関数が，2 粒子の分布関数の運動方程式には 3 体の分布関数が介入してくる．以下同様の事情が繰り返される．ここで最初に問題になるのは，どのようにしてゆっくり進行する力学を粒子運動の中から取り出せばよいかということである．ボルツマン方程式は基本的には

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = A[x_1\,;\,f_1] \tag{2.68}$$

の形に書け，1 粒子の分布関数で閉じた形式になっている．ボゴリューボフは，このことを次のように定式化した：

$$f_s(x_1, \cdots, x_s\,;\,t) = F_s(x_1, \cdots, x_s\,;\,f_1(t)). \tag{2.69a}$$

s 粒子分布関数の時間依存性は，1 粒子分布関数の時間依存性に従属して決まるというのである．ここで注意すべき点は，初期条件として相関のない粒子群を設定し，その後の分布関数の時間変化を追及する（条件 A に該当する）ことになり，これらの（汎）関数は時間反転に関して非対称になっていることである．これは，非平衡統計力学のアンサンブルに対する条件と考えられている．

長い考察の後，1粒子分布関数に対する方程式，すなわちボルツマン方程式をリウヴィル方程式から導出することができた．ボゴリューボフが導いた方程式には，粒子衝突の干渉効果を表わす項が含まれている．多粒子分布関数が，1粒子分布関数の時間変化に従属すると仮定できる統計力学的過程は，運動論的階層と呼ばれる．

もう1つの方法は，カークウッドによって提案された時間平均化法である．この方法は，先ず，適当な緩和時間 τ の存在を条件にして次のように定義される分布関数

$$\bar{f}_s(x_1, \cdots, x_s ; t)=\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} f_s(x_1, \cdots, x_1 ; t+s)ds \tag{2.70a}$$

の運動を調べる．この時間平均が物理的に有意義な結論に導くためには，「τ は，微視的には十分に大であり，巨視的には十分に小である」ことが必要である．この定義の具体的意味は時間に関する微分から読み取ることができる：

$$\frac{\partial \bar{f}(\cdot\cdot ; t)}{\partial t}=\frac{f(\cdot\cdot ; t+\tau)-f(\cdot\cdot ; t)}{\tau}. \tag{2.70b}$$

平均化された関数の時間微分は，もとの関数の差分に等しい．この方法の応用例については，第9節で述べる．

ボゴリューボフの考え方を利用すると，ボルツマン方程式の時間変化よりも一段と緩やかに変化する流体力学的階層が次のようにして特徴づけられる．流体力学的状態は，いわゆる局所的平衡状態の仮定が許される熱力学的状態であり，粒子数密度 $\rho(\boldsymbol{r}, t)$，流速 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)$，内部エネルギー密度 $u(\boldsymbol{r}, t)$，温度 $T(\boldsymbol{r}, t)$ などの巨視的変数で記述される：

$$f_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p} ; t)=F_1[\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p} ; \rho(\boldsymbol{r}, t), \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t), u(\boldsymbol{r}, t), T(\boldsymbol{r}, t)]. \tag{2.69b}$$

ボルツマンのH定理は，粒子間の衝突時間のオーダーの時間が経過すると，1体の分布関数はこれらの変数で記述される状態に接近することを示している．

2-8節 マスター方程式の方法

ボルツマンの気体運動論には，確率的な要素が不可欠であることはすでに述べてきた．また，力学の法則にどのように確率が導入されるかについて見てき

た．ボゴリューボフの方法では，時間のスケールの異なる現象の存在が確率の導入に根拠を与えていることを暗示するが，どのようにスケール変換を行わなければならないかは明確に論じられてはいない．これにたいして見方を逆にして確率的方程式から決定論的方程式を導くという理論形式も提案されている．こちらの方法では，時間スケール変換が基本的役割を演じることになる．

粒子系を外部から観測することを考えてみよう．概念的には，巨視的観測も微視的観測も対象にすることができる．これらの違いは，外系と系の相互作用の強さに見られる差として表現できる．個別粒子の運動の情報を得るためには，この相互作用は十分強いものでなければならない．運動論的階層や流体力学的階層におけるように，個別粒子運動の情報を縮約してもよいのであれば系と外系の相互作用は弱められたものでよいことが予想される．

こうした事情を定式化するためには，ハミルトニアンとして

$$\mathcal{H}=\mathcal{H}_0+\lambda V \tag{2.71}$$

をとるとよい．$\mathcal{H}_0$ は，注目する系固有のハミルトニアンであり，V は外系と系の相互作用である．$\lambda(\longrightarrow 0)$ は相互作用を制御するパラメータである．λ を小さくすると対象系の力学的描像の「分解能」は当然下がっていく．

以下の考察では，系を特徴づける物理量として，$\lambda=0$ の時の不変量の組

$$I_i(x_1, \cdots, x_N)=\xi_i=\text{const.} \quad (i=1, 2, \cdots, k) \tag{2.72}$$

が存在する場合に限定する．$\lambda=0$ の時には，これらはゆっくりと，しかもランダムに変動するであろう．パウリに従って，この変動はマルコフ的な確率過程であると仮定する．ここで連続的に相互作用 V が働いていると考えないで，Δt 秒間相互作用が働いていたら次の Δt_0 秒間はそれが働かない期間であるとする．これを周期的に繰り返すことを考える．Δt_0 は，系が熱平衡状態に緩和する時間の程度とし，Δt も同じオーダーと考えておく．

弱い摂動による量子力学的遷移の確率は，フェルミの黄金律によって λ^2 に比例することは良く知られている．このことを利用すると，不変量の値が Δt 秒間に

$$\{\xi_1, \cdots, \xi_k\} \longrightarrow \{\xi_1', \cdots, \xi_k'\}$$

と変化する確率は

$$w[\xi\,;\xi']\lambda^2\Delta t\ d\xi_1\cdots d\xi_k$$

で与えられる．したがって，不変量の確率密度 $p_t(I_1=\xi_1, \cdots, I_k=\xi_k)$ の相互作用による変化は

$$p_{t+\Delta t}(\xi)=p_t(\xi)+\int\{w[\xi,\xi']p_t(\xi')-w[\xi',\xi]p_t(\xi)\}\lambda^2\Delta t\ d\xi' \tag{2.73}$$

によって記述されることが分かる．簡単のため，$\xi=(\xi_1, \cdots, \xi_k)$ とおいた．この結果から

$$\frac{dp_\tau(\xi)}{d\tau}=\int\{w(\xi,\xi')p_\tau(\xi')-w(\xi',\xi)p_\tau(\xi)\}d\xi' \tag{2.74}$$

が導かれる．この確率論的方程式は，マスター方程式と呼ばれる．ただし，時間のスケールは変換されている：

$$\tau=\lambda^2 t \quad (\lambda \longrightarrow 0). \tag{2.75}$$

スケール変換された時間 τ は，巨視的な時間パラメータである．t の方は，微視的力学の運動に関係するので微視的時間と呼ばれる（この提案は小嶋 泉氏(1993) による）．

この時間概念を用いてマスター方程式を見直して見ると次のように特徴づけることができる．確率密度 $p_t(I_1=\xi_1, \cdots, I_k=\xi_k)$ の時間変化とは，巨視的時間で系の状態変化を記述することであり，系の固有ハミルトニアンとはひとまず独立な時間変化を考察しているのである（第10節参照）．

ここで H 関数を

$$\tilde{H}(\tau)=\int p_\tau(\xi)\log[p_\tau(\xi)/\Omega(\xi)] \tag{2.76}$$

を定義する．ただし，$\Omega(\xi)$ は次の条件

$$\int d\xi' w(\xi,\xi')\Omega(\xi')=\int d\xi' w(\xi',\xi)\Omega(\xi)$$

で決まるマスター方程式の定常解である．この定義は1粒子猫像を越えた多体猫像であり，ボルツマンの H 関数の拡張になっている．この場合，

$$\frac{d\tilde{H}(\tau)}{d\tau}\leq 0 \tag{2.77a}$$

が証明される．これをパウリのH定理という．

パウリ理論では，Δt を微小量にとる必要があった．坂井卓三は，この条件は本質的でないことを示した．次のように定義された波動関数

$$\psi_{t=0}=\sum_i x_i(0)\omega_i$$

の時間変化は

$$\psi_t=\sum_i x_i(0)\psi_i=\sum_i x_i(t)\omega_i$$

で与えられる．$\{\omega_i ; i=1, 2, \cdots\}$ は第 6 - 2 項で導入した任意の物理量の特性関数である．いま，

$$|x_i(t)|^2=\sum_{j,k}\bar{x}_j(0)x_k(0)(P_{[\omega_i]}\psi_j, \psi_k)$$

であることに注意すると，係数 $x_i(t)$ の位相に関して平均操作を施すと

$$M_{\text{phase}}(|x_i(t)|^2)=\sum_j|x_j(0)|^2(P_{[\omega_i]}\psi_j, \psi_j)=\sum_j|x_j(0)|^2(P_{[\omega_j]}\omega_i, \omega_i)$$

が得られる．ここで密度行列を

$$\rho'_t=\sum_i|x_i(0)|^2P_{[\psi_i]}$$

と定義すると，上の結果は

$$M_{\text{phase}}(|x_i(t)|^2)=(\rho'_t\omega_i, \omega_i).$$

したがって，2-6-2項で導入した重み関数を $w_i=|x_i(0)|^2$ とおきかえてよい．そのとき，そこで示した方法からH定理を証明することができる．それと同時に，パウリの位相に関する平均操作（ランダム位相の仮定）は，観測における波束の収縮に対応していることも分かる．坂井理論は次のことを明らかにしている：ある時刻での物理量 R（必ずしも運動の恒量である必要はない）の観測の結果から H 関数を求めたとすると，その値は観測をしない限りその後の時刻では変化しない．観測を行った時点で H 関数を比較するとそれは必ず減少する．その後の時間変化は，これの繰り返しである．連続測定を行う場合にのみ，(2.77a) 式に対応する結果

$$\frac{dH}{dt}\leq 0 \tag{2.77b}$$

が得られる．連続測定を特徴づける時間スケールは，ランダム位相の仮定が保証されるものでなければならない．しかし，坂井理論の範囲内では，左辺に現われる量がどのような内容になっているかは示すことはできない．

2-9節　粗視化法いろいろ

H定理には力学法則の他に微視的レベルでの平均化の操作が含まれている．第7節で分布関数に対するカークウッドの時間平均化法について述べた．この概念は，山本常信（1952），小野周（1953），森肇（1953）らによって多く論じられた方法であった．今日振り返ってみると，この方法論の本質は，観測理論が不完全であった時代に不可逆性の根拠を「観測手段の巨視性」に求めようとした所にあり，理論展開が直観的であっただけでなく統計力学の方法論としても誤っていたように思われる．

不可逆現象の記述には用いる巨視的変数の特定という課題がまず最初に挙げられる．山本常信は，マルコフ過程を仮定しなくとも，リウヴィル方程式からフォッカー-プランク方程式が導出できることを示した．位相空間の点 Γ の関数である巨視的変数が

$$a_i-\frac{1}{2}\Delta_i\leq A_i(\Gamma)\leq a_i+\frac{1}{2}\Delta_i \quad (i=1, 2, \cdots, f) \tag{2.78}$$

を満足する位相点 Γ の全体は部分空間（a 空間と呼ぶ）$\Omega_a(\Gamma)$ を定義する．物理量の観測によって，これらの微小区間は識別されうると仮定する．この位相体積を $w[a_1, \cdots, a_f]\Delta_1\cdots\Delta_f$，特性関数を $E_a[A_1(\Gamma), \cdots, A_f(\Gamma)]$ とする．一方，巨視的変数の測定値は，カークウッドの時間平均であると仮定する：

$$\overline{A_i(\Gamma)}=\frac{1}{\tau}\int_{-\tau/2}^{\tau/2}A_i(\Gamma_s)ds. \tag{2.79}$$

この値を求めるためにはわれわれは系の運動を力学的に解かなければならない．しかし，それは不可能であるから，統計力学的方法で計算する．いま，系は位相空間の点 Γ が代表する状態にあるとすると，これに対応する a 空間内の点 Γ_a が決まる．巨視的変数は近似的な「運動の恒量」だから，時間の経過につれて点 Γ_a は部分空間 $\Omega_a(\Gamma)$ 内を遍歴する．別の部分空間 $\Omega_{a'}$ に移るには τ 程度の時間を要すると考えてよい．したがって，次のようにおくことができる：

$$\begin{aligned}\overline{A_i(\Gamma)}&=a_i\\&=\frac{1}{w(a)\Delta}\int E_a[A_1(\Gamma), \cdots, A_f(\Gamma)]A_i(\Gamma)d\Gamma \quad (\Delta\equiv\Delta_1\cdots\Delta_f).\end{aligned} \tag{2.80}$$

この条件は，必ずしも τ 程度の時間内にエルゴード性が成り立つことを要求していないことに注意しよう．

力学との関連性を議論するとき，a 空間の分布関数を定義しなければならない：

$$f(a_1, \cdots, a_f\,;\,t)\Delta = \int \rho(\Gamma, t) E_a[A_1(\Gamma), \cdots, A_f(\Gamma)]d\Gamma. \tag{2.81}$$

$\rho(\Gamma, t)$ は，位相分布関数である．巨視的な物理量は近似的運動恒量であるから

$$A_k(\Gamma_s) - A_k(\Gamma_{s=0}) = \int_0^s V_k(\Gamma_{s'})ds' \tag{2.82}$$

は，$T \geq s$ では十分小さい量である．山本常信は，「$A(\Gamma)$ の測定がマクロ・スケールで行われるために，両辺の時間 t はそれぞれ異なる時間スケールに属する」ことを強調している．不可逆過程論においてわれわれは，スケールの異なる複数の時間を同時に扱わなければならないのである．

a 空間の分布関数の時間微分を

$$\begin{aligned} &\frac{1}{T}\{f(a_1, \cdots, a_f\,;\,t+T) - f(a_1, \cdots, a_f\,;\,t)\} \\ &= \frac{1}{T\Delta}\int \{\rho(\Gamma, t+T) - \rho(\Gamma, t)\} E_a[A_1(\Gamma), \cdots, A_f(\Gamma)]d\Gamma \end{aligned} \tag{2.83}$$

から定義する．ただし，$T \geq \tau$ であるとする．微視的力学の可逆性を利用してこの量を計算すると

$$\begin{aligned} \frac{\Delta f}{T} = &\sum_k \frac{\partial}{\partial a_k}\left\{ -\langle V_k \rangle_{\Omega_a} + \frac{1}{w(a)}\sum_l \frac{\partial}{\partial a_l}(\xi_{kl}(a, T)w(a))\right\} f(a, t) \\ &+ \sum_{k,l} \frac{\partial^2}{\partial a_k \partial a_l}\{\xi_{kl}(a, T)f(a, t)\}. \end{aligned} \tag{2.84}$$

ただし，

$$\xi_{kl}(a, t) = \frac{1}{T}\int_0^T ds \int^s ds' \langle V_k(\Gamma) V_l(\Gamma_{-s'})\rangle_{\Omega_a}, \tag{2.85}$$

$$\langle A \rangle_{\Omega_a} = \frac{1}{w(a)\Delta}\int E_a[A_1(\Gamma), \cdots, A_f(\Gamma)]A\, d\Gamma. \tag{2.86}$$

(2.84) 式の左辺が時間微分でおき換えられる条件は，(2.85) 式で定義された輸送係数が $T \geq s$ でプラトーに達することである．その場合には，(2.84) 式がフォッカー-プランク方程式と解釈される．すなわち，このようなプラトー

の発現が，熱力学的現象の不可逆性の条件なのである．

小野 周は山本理論には情報の縮約ということが本質であって，「巨視的と微視的」の区別は本質的でないと主張し，彼の理論は不可逆過程の本質論になっていないことを指摘した．1体分布関数に対する運動方程式を導いているが，得られた方程式はボルツマン方程式とは異なるというのである．

(2.81) 式には，スケールの異なる2つの時間が含まれているが，山本理論においては単にそのことに言及するのみで両者の関係に関した考察を行っていない．森 肇は，左辺に現われるべき時間は，巨視的な時間であるから力学的時間と区別しなければならないと主張する．巨視的時間は，連続的パラメータであって必ずしも力学的時間である必要はないというわけである．彼は，a 空間における遷移確率という概念を提案した：

$$T[a, t\,;a', t'] \equiv \langle \delta(a' - \exp[-(t'-t)L(\Gamma)]a(\Gamma)) \rangle_{\Omega a}. \tag{2.87}$$

ただし，

$$L(\Gamma) \equiv -i\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial}{\partial q_i}\right) \tag{2.88}$$

はリウヴィル演算子である．力学の可逆性から

$$f(a, t)T[a, t\,;a', t'] = f(a', t')T(a', t'\,;a, t] \tag{2.89a}$$

が成り立つ．また，

$$T[a_0, t_0\,;a', t'] = \int T[a_0, t_0\,;a, t]T[a, t\,;a', t']da_1 \cdots da_f \tag{2.89b}$$

が得られる．(2.89b) 式は，一様な確率過程と仮定したときの遷移確率の運動法則である．コルモゴロフの微分方程式は，この運動法則からある条件下で得られる．竹田愛郎 (1953) は，(2.89a) 式と (2.89b) 式を同時に認めることは，結局マルコフ過程とする仮定を持ち込むことに等しいと批判した．

a 空間における遷移確率の理論を追及し，ヴァン・ホーヴ理論に結び付けることができれば，時間に関するスケール変換という概念に到達することができたはずであるが，不可逆過程論の歴史はその方向にではなく観測理論との関係やランダム位相の操作といった話題を中心に展開されてきた．中嶋貞雄 (1956) は，森理論について「森氏は現象論を導出すると同時に，正しい輸送係数の表式も導かれたが，ここでは非可逆過程の本質論に関する考察が不必要

に混入しすぎて，古い一般論のスタイルのために近似の性格がやはりおおわれている」と評した．

2-10 節　中嶋のマスター方程式

中嶋貞雄（1958）は，定常拡散（この部分については第 7 章で解説する）を扱った論文の中で後に射影演算子法と呼ばれるようになった新しいマスター方程式の導出法を提示した．

密度行列のラプラス変換を

$$\rho(s)=\int_0^\infty \rho(t)e^{-st}dt, \quad \mathrm{Re}\,s>0 \tag{2.90}$$

と定義するとフォン・ノイマン方程式は

$$(s+i\hat{L})\rho(s)=\rho_0\,(\equiv\rho\,(t=0)), \quad i\hat{L}\hat{A}=i[\hat{\mathscr{H}},\hat{A}] \tag{2.91}$$

と同等である．以下の議論において，物理量を量子化された演算子で扱うとき古典量と区別するために記号 $\hat{A}$ を用いる．

今度も，系のハミルトニアンは

$$\hat{\mathscr{H}}=\hat{\mathscr{H}}_0+\lambda\hat{V} \quad (\hat{L}=\hat{L}_0+\lambda\hat{L}_1) \quad (\lambda\longrightarrow 0) \tag{2.92}$$

で与えられるとする．行列要素を非摂動ハミルトニアン $\hat{\mathscr{H}}_0$ の固有関数空間 $\{|\alpha\rangle\}$ を用いて

$$\hat{\mathscr{H}}_0|\alpha\rangle=E_\alpha|\alpha\rangle$$

で定義することにする．この表現空間で密度行列は対角成分と非対角成分に分解される：

$$\begin{aligned}&\rho(s)=\rho_d(s)+\rho_n(s),\\ &\rho_d(s)=D\rho(s), \quad \rho_n(s)=(1-D)\rho(s).\end{aligned} \tag{2.93}$$

D は対角成分を取り出す射影演算子である．(2.91) 式にこの分解法を適用すると

$$\begin{aligned}&s\rho_d(s)+\lambda Di\hat{L}_1\rho_n(s)=D\rho_0,\\ &(s+i\hat{L}_0+\lambda(1-D)\hat{L}_1)\rho_n(s)=(1-D)\rho_0-\lambda\hat{L}_1\rho_d(s)\end{aligned}$$

が得られ，これらの式から非対角成分を消去すると

$$s\rho_d(s)-\lambda^2 D\left(\hat{L}_1\frac{1}{s+\hat{L}_0+\lambda(1-D)\hat{L}_1}\hat{L}_1\right)\rho_d(s)$$
$$=D\left(\rho_0-\frac{1}{s+\hat{L}_0+\lambda(1-D)\hat{L}_1}(1-D)\rho_0\right) \tag{2.94}$$

を導くことができる．今，$P_\alpha(s)\equiv\langle\alpha|\rho_d(s)|\alpha\rangle$ と定義すると，(2.94) 式の第 1 次近似式からマスター方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}P_\alpha(t)=2\pi\lambda^2\sum|\langle\alpha|\hat{V}|\alpha'\rangle|^2\delta(E_\alpha-E_{\alpha'})(P_{\alpha'}(t)-P_\alpha(t)) \tag{2.95}$$

が得られる．右辺に現れた時間に関するスケーリング因子 λ^2 を左辺に移せば，この形式は (2.74) 式と同じであり，ヴァン・ホーヴ (1955) が長い計算の後に量子力学的に導出した結果と一致する．

この結果をボルツマン方程式と比較してみるとボルツマン方程式の衝突項の概念が摂動ハミルトニアンによるフェルミ黄金律におき換えられており，気体運動論の衝突数の仮定はランダム位相法におき換えられていることが分かる．ここでは多体効果，すなわち不純物などの外部自由度（熱浴）による散乱効果が不可逆性の根拠になっている．

このようなマスター方程式の導出法には 1 つの疑問点があった．それは，各時刻でフェルミの黄金律が用いられており，そのこととリウヴィル方程式とは矛盾していないだろうかというものであった．しかし，この疑問自体は微視的時間と巨視的時間の違いを見落としている．得られた結果が明瞭に語ってくれているように，「各時刻」とは巨視的時間 (τ) に関する事柄であり，微視的時間 (t) で見るときの力学にはリウヴィルの定理が厳密に保証されているのである．

第 3 章

オンサガーの不可逆過程論

確率論に基礎を据えたマクスウエルとボルツマンの気体運動論が誕生する前から，不可逆な現象を熱力学的に考察する試みがあった．熱力学といえば熱平衡系の理論であった時代のことで，そうした試みが如何に先駆的であったかは語るを要しない．熱力学は「死んだ物理学」と呼ばれる傾向があるが，どんな科学でもそのようなことはありえない．誰かがその理論を取り上げて新しい考えを導入し再びそれを甦らせる可能性がいつも存在するからである．

前世紀，W. トムソン（ケルビン卿）は熱電気現象を熱力学を用いて解析し，相反関係式を導いた．散逸的流束とそれらを生みだす熱力学的力の間に線形の関係が成立する場合には，相反関係を仮定すれば熱力学的に取り扱うことができる．これが今日の不可逆過程の熱力学の源流である．相反関係式を，一般的に証明したのはオンサガーである．オンサガーと同時代に，杉田元宜は「熱電気現象は本質的に不可逆過程であるから熱力学を適用してそれを解析することには疑問がある」と表明し，1931年の論文で不可逆過程の熱力学を提案した．杉田の熱力学は今日ではほとんど言及されることがなくなっているが，その後の不可逆過程論の発展にとって先駆的業績であった．

3-1 節　エントロピー生成

準静的過程と不可逆過程の本質的違いはどこにあるのだろうか．一般に系が熱浴から準静的過程を通じて熱を授受したとすると，系のエントロピー変化

$\varDelta S$ と熱浴のエントロピー変化 $\varDelta S_{\mathrm{r}}$ は，完全に相殺する：$\varDelta S+\varDelta S_{\mathrm{r}}=0$．系に熱浴を加えた全体で見れば，外部から熱を授受していないので，この過程は断熱的である．

次に，温度が T_1 の熱浴から温度が T_{s} の系に単位時間当り $\varDelta Q$ の熱が移動したときについて考察してみよう．全系の単位時間当りのエントロピー変化は

$$\varDelta S=-\frac{\varDelta Q}{T_1}+\frac{\varDelta Q}{T_{\mathrm{s}}}>0 \tag{3.1}$$

である（次節参照）．この過程は不可逆的であるから，全エントロピーは常に増大する．ここで $\varDelta Q=J_q\cdot\varDelta t$ とおいてみると

$$\frac{\varDelta S}{\varDelta t}=J_q\left[-\frac{1}{T}+\frac{1}{T_{\mathrm{s}}}\right] \tag{3.2}$$

が得られる．右辺の量をエントロピー生成（率）という．温度差によって熱が移動する現象は不可逆過程の典型である．

不可逆過程の例：熱電気現象

（a）2種の金属導線を両端で接合し，接点の一方を高温に他方を低温に保つと電流が生ずる（ゼーベック効果）．（b）種類の異なる金属導線を接続して両端の温度差をなくし，電位差を与えて一方から他方に電流を流すと接点で発熱がおこり，電流の向きを逆にすると吸熱がおきる（ペルチェ効果）．また，（c）同一金属導線の両端の温度差を一定に保っておき，導線の高温部から低温部に電流を流すと，同様に発熱現象が見られる．電流の向きを逆にすると吸熱現象に変わる（トムソン効果）．

熱電気現象は，一種の熱機関とみなすことができる．すなわち，高温部で吸収する熱を電気的仕事に変換し，残った熱は低温部に放出している．作業物質として電子気体を考え，力学的操作で電子気体の熱力学的状態を変化させるときの熱の出入りを問題にすればよいのではないのだろうか．歴史的にはケルビン卿は，熱力学を用いてこの現象を説明している．

熱電気現象には電流と熱流が入り混じっている．このことは

$$J_{\mathrm{e}}=L_{\mathrm{ee}}X_{\mathrm{e}}+L_{\mathrm{eq}}X_{\mathrm{q}},\quad J_{\mathrm{q}}=L_{\mathrm{qe}}X_{\mathrm{e}}+L_{\mathrm{qq}}X_{\mathrm{q}} \tag{3.3a}$$

$$X_e = -\frac{\Delta\phi}{T}, \quad X_q = \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \tag{3.3b}$$

という連立方程式で表わされる．J_e は電流，J_q は熱流である．ϕ は電位である．最初に，温度差のない場合について考察してみよう．$X_q=0$ であるから

$$\Pi \equiv \frac{J_q}{J_e} = \frac{L_{qe}}{L_{ee}} \tag{3.4}$$

が得られる．次に，$J_e=0$ という境界条件の場合には，

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta T} = -\frac{L_{eq}}{L_{ee}} T \tag{3.5a}$$

が得られる．実験の結果は

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta T} = -\frac{\Pi}{T} \tag{3.5b}$$

を示している．(3.4) 式と (3.5a) 式を (3.5b) 式に代入すると，係数の間に

$$L_{qe} = L_{eq} \tag{3.6}$$

という相反関係が成り立っていることがわかるる．

電流の流れる場所には一般にジュール熱が発生し，温度差による熱伝導現象も起きているから熱電気現象は不可逆過程である．しかし，ジュール熱は電流の強さの自乗に比例するから，トムソンの理論はこれを近似的に無視した見掛け上の成功例の１つである．また，金属導線の長さをある程度長くとっておくことで熱伝導の効果も同じように無視することができたのであった．エントロピー生成にまで立ち入ることなく実験事実が説明できた理由はここにあったのである．

3-2 節　不可逆現象に関する杉田の熱力学

熱電気現象を不可逆過程として最初に取り上げて新しい熱力学を作る試みを行ったのは杉田元宜であった．彼の考察の出発点は次のようなものであった．上に示した相反関係を熱力学のマクスウエルの関係式との類似で考えるとすると，なにかある熱力学的ポテンシャルとでもいうべき関数が存在するはずである．杉田は，これを「第２のエントロピー」と呼んだ．彼の着想は後にプリゴ

ジンの局所平衡エントロピー理論に結びつけられるものでもあった．

杉田元宜は，1930年代に，局所平衡の仮定に対応する概念を導入し杉田の不可逆現象の熱力学を提案した．彼は，熱力学第1法則を

$$dU + d'W_r = d'Q_a + d'W_{\mathrm{irr}} \tag{3.7}$$

と表わした．$d'W_{\mathrm{irr}}$ は不可逆過程に伴って発生した熱量，$d'Q_a$ は系が吸収する熱量である．準静的でない過程で熱をやりとりする場合でも，均一系のエントロピーと温度は

$$dS = \frac{dU + d'W_r}{T} \tag{3.8}$$

によって定義される．この定義は，熱平衡系の熱力学と同じである．すなわち，エントロピー S は，適当な状態空間における状態関数であることに変わりはない．温度 T_r の外系のみかけの「エントロピー」の変化分は

$$d'S_r = -\frac{d'Q_a}{T_r} \tag{3.9}$$

であるから，全エントロピーの変化分は

$$dS_0 + d'S_r = \frac{d'W_{\mathrm{irr}}}{T} - d'Q_a\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right) \geq 0 \tag{3.10}$$

となる．(3.10) は，熱力学の第2法則にほかならない．したがって，循環過程では系の状態は元に戻っているから，全エントロピー変化は

$$\begin{aligned} \varDelta S_r &= \oint (dS_0 + d'S_r) = \oint d'S_r \\ &= \oint \frac{d'W_{\mathrm{irr}}}{T} - \oint d'Q_a\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right) \geq 0 \end{aligned} \tag{3.11a}$$

である．これだけのエントロピーが環境系に運び去られなければならない．ここで外系の「エントロピー」にかぎ括弧をつけた理由は，この量は熱平衡状態の熱力学の意味でのエントロピーではないからである（符号に注意）．この意味で，杉田は $S_0 + S_r$ を「第2のエントロピー」と呼んだ．この量を概念化したものがプリゴジンの局所エントロピーに該当する（この章の3-4項参照）．

$S_0 + S_r$ がどのような物理量であるかを不均一系に一般化して見ておこう．第1の例は，ジュール熱現象である．金属導体に定常電流 I が流れるとき，金属導体系の温度を一定に保っておくとすると，発生したジュール熱は周囲の

系に放出されるから周囲の系のエントロピーの変化は

$$\frac{d'S_r}{dt}=\int\frac{\rho I^2}{T}dV \tag{3.11b}$$

である．ρ は電気抵抗率である．積分は導体全体にわたって行う．また，熱伝導現象についいは，前節の最初の部分（3.1）式を一般化して

$$\frac{d'S_r}{dt}=-\frac{H_1}{T_1}+\frac{H_2}{T_2} \tag{3.11c}$$

の他に，熱伝導体から周囲に熱として放出する過程に伴うエントロピーの変化

$$\frac{d'S_r}{dt}=\int\kappa_T\left(\frac{d}{d\boldsymbol{r}}\left(\frac{1}{T}\right)\right)^2 dV \tag{3.11d}$$

があることが分かる．κ_T は熱伝導係数である．（3.11c）式における H_1 は高温 T_1 の熱浴から流出した熱（単位時間当り），H_2 は低温部が毎秒吸収する熱である．

第２の例として熱電気現象を解析してみよう．高温の接触点と低温の接触点ではペルチェ効果のために熱浴系のエントロピーの変化は

$$\frac{d'S_r}{dt}=-\frac{H_1}{T_1}+\frac{H_2}{T_2}+\left\{\frac{\Pi_2 I}{T_2}-\frac{\Pi_1 I}{T_1}\right\} \tag{3.11e}$$

に等しい．金属導体系の周囲に現われるエントロピーの変化は

$$\frac{d'S_r}{dt}=\int\{J_\mathrm{e}X_\mathrm{e}+J_\mathrm{q}X_\mathrm{q}\}dV \tag{3.12}$$

である．これら２つの効果を加えた量が負にならないことが熱力学第２法則である．

以上の２つの例から分かるように，エントロピー生成に関係する項には二種類ある．第１のものは，直接的に熱を授受する２つの熱浴系で発生するエントロピー生成であって，これは熱浴の物理量によって記述される．第２のエントロピー生成は対象系内部で発生する．物理実験の事実に照らして考えると，第２のエントロピー生成は第３の熱浴によって持ち去られる性格の物理量である．杉田元宜は，これを「仮想的熱浴」と呼んだ．気体をピストンで圧縮したり膨張させる場合に壁とピストンの間に摩擦が働く場合には，摩擦熱を発生させる場所を仮想的熱浴と考えるのである．

次の節でオンサガーの熱統計論について述べるが，ここで杉田理論とオンサ

ガー理論の違いについて注意しておこう．杉田は，熱力学においては，最初に熱変数の空間が定義されなければならないと考えている．変数空間が定義されていないときには，エントロピーの熱力学的変化などを考察することができないからである．これに対して，オンサガーは保存量を変数とする空間で非平衡系のエントロピーは定義されると考えた．この点では2つの理論は同じ精神のものであるが，熱流の扱い方に違いがある．オンサガー理論はこの点に関する不十分さがあることはカシミールによって指摘された．この点については熱的擾乱を扱う章で再度考察する．

3-3節　オンサガーの相反定理と変分原理

ケルビン卿は，熱電気現象の相反関係を熱力学的な仮説とみなしていた．オンサガーは，微視的可逆性から相反関係が導けることを示し，その上で，レイリーの「エネルギー散逸最小の原理」を利用して，熱平衡に近い系における不可逆現象に関する熱力学的変分原理をたてて相反定理を証明した．

3-3-1　衝突過程における相反定理

ボルツマンの気体運動論では，粒子間の衝突過程が巨視的現象の不可逆性の根拠であった．

いま，2つの粒子が衝突して，それぞれ運動量が $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2$ から $\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2$ に変ったとしよう．この衝突の衝突断面積を σ とする．簡単のため，この衝突過程を $\{\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2\} \longrightarrow \{\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2\}$ で表わす．これに対して必ず逆の衝突過程 $\{\boldsymbol{p}'_1, \boldsymbol{p}'_2\} \longrightarrow \{\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2\}$ が存在する．

ボルツマンは分子を半径が一定の剛体球とした．2つの球の衝突は，衝突前の両者の運動量 $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2$ に加えて，両者の中心 $\mathrm{O}_1, \mathrm{O}_2$ を結ぶベクトル $\boldsymbol{l}=\overrightarrow{\mathrm{O_1O_2}}$ の方向を指定すれば定まる．$\boldsymbol{l}$ が $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2$ の定める平面内でいろいろの方向をとる場合，その平面に垂直な場合など種々の場合が考えられる．要するにベクトル $\boldsymbol{l}$ の方向は分子の初期運動量とは独立な変数である．

ここでは，ベクトル $\boldsymbol{l}$ の方向が与えられた立体角 $d\Omega$ の中にある衝突を考えている．

衝突による力は $\boldsymbol{l}$ に沿って分子にはたらくから，各分子の運動量の $\boldsymbol{l}$ に垂直な平面への射影は衝突前後で変らない：

$$\boldsymbol{p}'_{1\perp}=\boldsymbol{p}_{1\perp},\quad \boldsymbol{p}'_{2\perp}=\boldsymbol{p}_{2\perp}.$$

$\boldsymbol{l}$ に平行な成分については，運動量とエネルギーの保存則から

$$p'_{1/\!/}=p_{2/\!/},\quad p'_{2/\!/}=p_{1/\!/}$$

が成り立つ．これで逆衝突の初期運動量が定まった．$\boldsymbol{l}$ は変らないから $d\Omega=d\Omega'$ である．また，剛体球の衝突なので $\sigma=\sigma'$．したがって

$$\sigma\ d\Omega d^3\boldsymbol{p}_1 d^3\boldsymbol{p}_2=\sigma'\ d\Omega' d^3\boldsymbol{p}'_1 d^3\boldsymbol{p}'_2 \tag{3.13}$$

が成り立つ．順衝突過程と逆衝突過程の確率は等しいのである．これは，衝突過程の相反定理（あるいは，詳細釣合）と呼ばれる．気体運動論では，この相反定理は熱力学的な平衡状態を保証する条件であった．

熱力学が最初に対象にした輸送現象は，熱（エネルギー）流束や粒子の流束のような衝突過程で保存される物理量に関係するものであった．したがって，ここで解析した相反定理は，外場によって駆動される電流現象のような輸送現象の相反定理と本質的に階層を異にする概念であることに注意しておこう．

3-3-2 マクスウエルの相反定理

状態変数の空間で定義された熱力学的関数 $L(x_1,\cdots,x_f)$ の微分形式

$$dL=\sum_{i=1}^{f}X_i\cdot dx_i\quad (X_i=X_i(x_1,\cdots,x_f)) \tag{3.14}$$

は，完全微分であるとしよう．このときは，

$$\frac{\partial X_j}{\partial x_k}=\frac{\partial X_k}{\partial x_j}\quad (i,j=1,2,\cdots,f) \tag{3.15}$$

が成り立つ．(3.15) 式は，(3.14) 式が完全微分形式であるための必要十分条件である．これはマクスウエルの相反定理（関係式）と呼ばれる．

例として，内部エネルギーを考えてみる．ここでの状態空間はエントロピーと体積を変数とする空間である．微分形式は

$$dU=TdS-pdV \tag{3.16}$$

である．エントロピーと体積を熱力学的変数とする古典的状態空間では，内部エネルギーは状態量であり，微分形式は完全微分である．したがって

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{3.17}$$

が得られる．

3-3-3　輸送現象の相反定理

熱電気現象における相反定理についてはすでに3-1，3-2節で説明した．ここでは，このことを一般化して考察する．f 個の散逸流束 $J_i\,(i=1,2,\cdots,f)$ と同数のそれらを生み出す熱力学的力 X_i の間には，線形の関係式

$$J_k=\sum_{j=1}^{f}L_{kj}X_j \tag{3.18}$$

が成り立つとする．定数 L_{jk} は，現象論的に決定され，輸送係数と呼ばれる．熱平衡状態の近傍で観測されるこのような不可逆過程を線形輸送現象という．

輸送係数 L_{jk} の間には

$$L_{jk}=L_{kj}\quad (j,k=1,2,\cdots,f) \tag{3.19}$$

の関係が成り立つことが実験的に知られている．この関係は，複数の不可逆現象が共存する場合の散逸流束の間の干渉効果を表す基礎式であり，オンサガーの相反関係式と呼ばれる．

オンサガーの証明法は良く知られているので，ここでは中嶋貞雄の方法について解説する．この方法の方が不可逆過程の量子統計力学と直結しているからである．独立な示量変数の組を $\{\hat{A}_1,\hat{A}_2,\cdots,\hat{A}_f\}$ とする．これらの変数で熱力学的変数空間が定義される．$\{\alpha_1,\alpha_2,\cdots,\alpha_f\}$ でこれらの熱力学的変数の熱平衡状態での値からのゆらぎを表わすことにする．一般論に従って，系のエントロピーはこれらゆらぎの関数であり，その微分形式はこの空間で完全微分になっていると仮定する．

熱力学的量の熱平衡状態でのゆらぎの確率は，アインシュタインの公式によって求められる(4-1節，参照)．すなわち，確率は

$$W[\alpha]d^f\alpha=\exp\left[C+\frac{\Delta S}{k}\right]d^f\alpha \tag{3.20a}$$

$$\Delta S=-\frac{1}{2}\sum_{j,k=1}^{f}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial\alpha_j\partial\alpha_k}\right)_{\mathrm{eq}}\alpha_j\alpha_k=-\frac{1}{2}\sum_{j,k=1}^{f}S_{jk}\alpha_j\alpha_k \tag{3.20b}$$

で与えられる．C は規格化定数である．熱平衡系の熱力学の見方によると熱

力学的力は

$$X_j=\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha_j}\right)_{\mathrm{eq}}=-\sum_{k=1}^{f} S_{jk}\alpha_k \tag{3.21}$$

で与えられる．ゆらぎと熱力学的力の相関は

$$\langle \alpha_j X_k\rangle=-k\delta_{jk} \tag{3.22}$$

となることは簡単に証明される．

次に，エルゴード仮定を利用して，ゆらぎの時間相関について考察する．ある基準時刻 t で $\alpha_j(t)=\alpha_j'\,(j=1,2,\cdots,f)$ であった巨視的観測量にゆらぎが現われたとき，s 秒後のゆらぎを $\alpha_j'(t+s|\alpha_1',\cdots,\alpha_f')$ と書く．$\alpha_j(t)=\alpha_j'$ を満たす微視的状態は無数にあるから $\alpha_j{}'(t+s|\alpha_1', \cdots, \alpha_f')$ の値は一意的には決められない．オンサガーはこれを $\alpha_j(t)=\alpha_j'$ で指定されるミクロ・カノニカルなものと考えた．

中嶋貞雄（1956）は，コックスの確率論的方法を改良して，オンサガーのミクロ・カノニカル集団の代りに量子力学的なカノニカル・アンサンブルを導入する．条件 $\alpha_j(t)=\alpha_j'$ は次のように書き換えることができる：

$$\mathrm{Tr}[\rho_t\mathscr{\hat{H}}]=\varepsilon(t)+\langle\hat{H}\rangle_{\mathrm{eq}} \tag{3.23a}$$

$$\mathrm{Tr}[\rho_t\hat{A}_j]=\alpha_j(t)+\langle\hat{A}_j\rangle_{\mathrm{eq}}\quad(\mathrm{Tr}\,\rho_t=1). \tag{3.23b}$$

ρ_t は密度行列であり，$\hat{A}_j\,(j=1, 2, \cdots, f)$ は巨視的観測量である．巨視的とは物理量の間の交換関係が近似的に

$$[\hat{A}_i, \hat{A}_j]\approx 0$$

であると仮定することに該当する．

(3.23b) の第 2 項の熱平衡状態での平均値は本質的でないので，以下簡単のためにそれを除いて考察する．条件 (3.23a), (3.23b) の下で統計力学的エントロピー

$$S_t=-k\mathrm{Tr}[\rho_t \log \rho_t]\quad(k\text{：ボルツマン定数}) \tag{3.24}$$

を最大にする密度行列を決定することができる（エントロピー最大化の方法）．それは次のように与えられることが分かる：

$$\rho_t=\exp\left\{\beta(\Omega_t-\mathscr{\hat{H}})-\sum_{j=1}^{f}X_j(t)\cdot\hat{A}_j\right\}$$

$$=e^{\beta(\Omega_t-\mathscr{\hat{H}})}\left[1+\sum_{j=1}^{f}X_j(t)\int_0^{\beta}\hat{A}_j(i\hbar\lambda)d\lambda\right.$$

$$+\sum_{j,k=1}^{f} X_j(t)X_k(t)\int_0^\beta \hat{A}_j(i\hbar\lambda)\int_0^\lambda \hat{A}_k(i\hbar\lambda')d\lambda d\lambda' + o(X_j^3)\Bigg]. \tag{3.25}$$

ここで $\Omega_t=\Omega[T,\{X_j(t)\}]$ は規格化定数，$\beta=\dfrac{1}{kT}$ であり，$X_j(t)$ はラグランジュの未定係数である．また，ハイゼンベルグ表示は

$$\hat{A}(t)=e^{i\hat{\mathscr{H}}t/\hbar}\hat{A}e^{-i\hat{\mathscr{H}}t/\hbar} \tag{3.26}$$

である．密度行列に対する規格化の条件から

$$\Omega_t=\Omega_{\mathrm{eq}}-\frac{1}{2\beta}\sum_{j,k=1}^{f}\Phi_{j,k}(0\,;t)X_j(t)X_k(t) \tag{3.27}$$

が導かれる．Ω_{eq} は，熱平衡状態での自由エネルギーである．また，ゆらぎの相関関数は

$$\begin{aligned}\Phi_{j,k}(s\,;t)&=\frac{1}{\beta}\int_0^\beta \mathrm{Tr}\Big[\exp\{\beta(\Omega_{\mathrm{eq}}-\hat{\mathscr{H}})\}\hat{A}_j(t)\hat{A}_k(t+s+i\hbar\lambda)\Big]d\lambda\\ &=\frac{1}{\beta}\int_0^\beta \mathrm{Tr}\Big[\exp\{\beta(\Omega_{\mathrm{eq}}-\hat{\mathscr{H}})\}\hat{A}_j(t-s)\hat{A}_k(t+i\hbar\lambda)\Big]d\lambda\end{aligned} \tag{3.28}$$

によって定義される．基準時刻 t の後の運動は系のハミルトニアン $\mathscr{H}$ による自然な力学的運動である．

相関関数は次のように表わすことができる：

$$\Phi_{j,k}(s\,;t)-\Phi_{j,k}(s=0\,;t)$$
$$=-\int_0^s ds'(s-s')\frac{1}{\beta}\int_0^\beta \mathrm{Tr}\Big[\exp\{\beta(\Omega_{\mathrm{eq}}-\hat{\mathscr{H}})\}\hat{\dot{A}}_j(t-s')\hat{\dot{A}}_k(t+i\hbar\lambda)\Big]d\lambda. \tag{3.29}$$

ただし，$\hat{\dot{A}}=i[\hat{\mathscr{H}},\hat{A}]$ は，流れの演算子である．ここで，代表的な相関時間を τ_c とするとき，$|s|\gg\tau_c$ に対して

$$\Phi_{j,k}(s\,;t)-\Phi_{j,k}(s=0\,;t)=-|s|\cdot L_{jk}, \tag{3.30a}$$

$$L_{jk}=\int_0^\infty ds'\frac{1}{\beta}\int_0^\beta \mathrm{Tr}\Big[\exp\{\beta(\Omega_{\mathrm{eq}}-\hat{\mathscr{H}})\}\hat{\dot{A}}_j(t-s')\hat{\dot{A}}_k(t+i\hbar\lambda)\Big]d\lambda \tag{3.30b}$$

が近似的に得られる．中嶋貞雄は，この条件が満たされることが不可逆性出現の条件であることを強調した．ここでトレースに関する恒等式

$$\mathrm{Tr}[ABC]=\mathrm{Tr}[BCA]=\mathrm{Tr}[CAB]$$

を利用すれば，相反関係式

$$L_{jk}=L_{kj} \tag{3.31}$$

が証明される．最後のトレースに関する恒等式を使う証明法は，『物性論研究』に掲載された久保-横田論文（1955）と同じである．

ここで相反関係式が導かれた根拠とでもいうべきものを調べてみると，系のハミルトニアンの二重性の利用が大きな役割をしていることに気づく．すなわち，系のハミルトニアンはゆらぎの力学を支配すると同時に採用すべきアンサンブル（今の場合には，カノニカル・アンサンブル）をも決めている．ゆらぎの力学がハミルトニアンによって支配されているということは，オンサガーの微視的可逆性という概念に該当する．この物理的内容を明確に意識した証明法は，高橋秀俊（1952）によって提案された．高橋理論については次の章で詳しく解説する．

オンサガーの理論では，差分と微分を使い分けることで時間スケールの違いを取り入れることに成功している．右衛門左重雄（1954）は，孤立系の巨視的状態を位相空間の小細胞の特性値(たとえば，粒子数 $n_i\,(i=1,2,\cdots)$)を用いて記述し，オンサガーの理論を再構築した．エントロピーはボルツマンの原理から定義され，最大エントロピーの状態が熱平衡状態に該当する．その状態のまわりでの分布関数のゆらぎの時間変化はメゾスコピックな状態間の遷移確率を用いて記述される．こんどは，遷移確率の対称性が，オンサガーの微視的可逆性の役割をになう．この理論で次のことが明確にされた：遷移確率の微視的可逆性が熱力学の相反関係に反映するのは，熱力学量は分布関数のゆらぎの 1 次関数で表わされた場合に限られる．この結論は，第 6 章で線形応答理論を解説するときの出発点になるものである．

3-3-4　エネルギー散逸最小の原理

オンサガー（1931）は，相反関係式に対する変分原理を提案した．まず，局所的なエントロピー密度が熱力学的に定義されうる状況を想定して，連続系のエントロピーが次のように書けたとする：

$$S=\int_V S(\boldsymbol{r},t)d^3\boldsymbol{r}. \tag{3.32}$$

局所的なエントロピーの変化は，熱流によるから

$$T\frac{d}{dt}S(\boldsymbol{r},t)=-\mathrm{div}\boldsymbol{J}_q \tag{3.33a}$$

または

$$\frac{d}{dt}S(\boldsymbol{r},t)=-\mathrm{div}\left(\frac{\boldsymbol{J}_q}{T}\right)+\sigma_{\mathrm{ent}}(\boldsymbol{r},t)\quad\left(\sigma_{\mathrm{ent}}(\boldsymbol{r},t)=\boldsymbol{J}_q\cdot\Delta\frac{1}{T}\right) \tag{3.33b}$$

で与えられる．したがって，系全体でのエントロピー変化の総量を

$$\frac{dS}{dt}=\int_V\frac{dS(\boldsymbol{r},t)}{dt}\,d^3\boldsymbol{r}=\int_V\left(-\frac{1}{T}\mathrm{div}\boldsymbol{J}_q\right)d^3\boldsymbol{r} \tag{3.34}$$

と定義すると

$$\frac{dS}{dt}+\int_\Sigma\frac{\boldsymbol{J}_q}{T}\cdot d\boldsymbol{\Sigma}=\int_V\boldsymbol{J}_q\cdot\mathrm{grad}\left(\frac{1}{T}\right)d^3\boldsymbol{r} \tag{3.35}$$

となる．ここで，$d\boldsymbol{\Sigma}$ は系の境界での面積要素ベクトルである．系の境界面を通過する熱の出入りが相殺されている場合には，この式の左辺の第 2 項は消滅する．右辺の量は（3.12）式で定義されたエントロピー生成である．系はこれに見合った熱を環境系に放出する．(3.35)式は，杉田の式（3.11d）に該当する．

熱流に関する現象論的方程式は一般に

$$J_q^\alpha=\Gamma_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial r_\beta}\quad(\alpha,\beta=z,y,z) \tag{3.36}$$

と書ける．輸送係数は，相反関係式を満たしているとする ($\Gamma_{\alpha\beta}=\Gamma_{\beta\alpha}$)．ここで，(第 1 種) 散逸関数

$$\Phi[\boldsymbol{J}_q;\boldsymbol{J}_q]=\frac{1}{2}\sum_{x,y,z}\Lambda_{\alpha\beta}\int_V J_q^\alpha J_q^\beta\,d^3\boldsymbol{r} \tag{3.37}$$

を定義すると，（3.35）式に対する変分原理

$$\delta\left\{\frac{dS}{dt}+\int_\Sigma\boldsymbol{J}_q\cdot d\boldsymbol{\Sigma}-\Phi[\boldsymbol{J}_q;\boldsymbol{J}_q]\right\}=0 \tag{3.38}$$

が定式化できる．（3.37）式で行列 Λ は行列 Γ の逆行列である．

この原理は，次のように一般化することができる．こんどは，散逸流束 $\boldsymbol{J}_i$ と熱力学的力の間の線形の現象論的方程式と相反関係式は（3.18）式および（3.19）式で与えられているとする．第 1 種散逸関数は

$$\Phi[\boldsymbol{J}\,;\boldsymbol{J}]=\frac{1}{2}\sum_{j,k=1}^{f}L_{ik}\boldsymbol{J}_i\cdot\boldsymbol{J}_k \tag{3.39a}$$

と定義される．エントロピー生成は

$$\dot{S}[\boldsymbol{J}\,;X]=\sum_{i=1}^{f}\boldsymbol{J}_i\cdot X_i \tag{3.40}$$

で与えられる．したがって，変分原理は熱力学的力 $\{X_i\,;i=1,2,\cdots,f\}$ を与えたとき

$$\delta\{\dot{S}[\boldsymbol{J}\,;X]-\Phi[\boldsymbol{J}\,;\boldsymbol{J}]\}=0 \tag{3.41a}$$

と表わされる．変分は流束 $\{\boldsymbol{J}_i\,;i=1,2,\cdots,f\}$ について行うものと考える．これが，オンサガーの「エネルギー散逸最小の原理」である．

この変分原理に相補的な原理を定式化することもできる．熱力学的力 X_i に関する 2 次関数（第 2 種の散逸関数と呼ばれる）

$$\Psi[X,X]=\sum R_{ij}X_iX_j \tag{3.39b}$$

を導入しよう．R_{ij} は L_{ij} の作る正方行列の逆行列の成分である．今度は，散逸流束 $\{J_i\,;i=1,\cdots,f\}$ が与えられたとき，線形不可逆過程を特徴付ける変分原理は

$$\delta\{\dot{S}[\boldsymbol{J}\,;X]-\Psi[X\,;X]\}=0 \tag{3.41b}$$

と定義される．これらの変分原理が統計力学的にみて深い内容をもつことに関しては次の章の第 4 節で詳しく述べる．

この証明方法には誤解がつきまとっている．たとえば，次のような見解がある：オンサガーは「エネルギー散逸最小の原理」で相反定理を証明したというが，これは逆で相反関係（3.31）を前提にして線形の現象論的式（3.18）を与えているとみなすべきである．なぜなら，相反関係を前提にするなら，新しい最大値問題は，「線形現象論的法則 $J_i=\sum_k L_{ik}X_k\,(L_{ik}=L_{ki})$ を満たすように散逸流束とそれらに共役な熱力学的力 $\{\boldsymbol{J}_i,X_i\,;i=1,2,\cdots,f\}$ を決定せよ」となり，これに対する変分原理は（3.41）式で与えられることが証明できる．これが「エネルギー散逸最小の原理」の正しい解釈である．なぜなら，第 1 種散逸関数に表わされている輸送係数が対称部分 $L_{ij}^{(s)}$ だけでなく反対称部分 $L_{ij}^{(a)}$ を持っていたとしても，変分原理（3.41）はいかなる修正も要しないからである．すなわち

$$\Phi[\boldsymbol{J}\,;\boldsymbol{J}]=\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{f}(L_{ik}^{(s)}+L_{ik}^{(a)})J_i\cdot J_k=\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{f}L_{ik}^{(s)}J_i\cdot J_k \qquad (3.39c)$$

が成り立つのである．相反関係は第1種散逸関数の基本的性質として前提されているのである．エントロピー生成（3.40）においても同様の自由度が保障されているのである．

熱力学的理論は現象論に徹した理論であるから輸送係数の間の相反関係は与えられた実験事実なのである．オンサガーが示したように，相反関係は分子論の階層の時間反転対称性の反映に他ならなかった．前項では，力学の可逆性が輸送係数の対称性にどのように反映するかを論じた．一方，変分原理（3.41）はゆらぎの確率過程という新しい物理的内容を含んでいた（次章第4節を参照せよ）．関連する事柄は，6-6節でも再び取り上げられる．

1950年代に「不可逆過程の熱力学」はどのように理解されていたであろうか．このことに関する1つの資料がある［『大学演習熱学・統計力学』久保亮五他，裳華房，1961年］：

「この体系（不可逆過程の熱力学のこと：引用者注）は，はなはだ形式的で熱電気現象その他を相反定理に帰着させる点で面白みがあるにすぎない．運動論では，この巨視的相反定理を一段微視的な対称性，たとえば遷移確率の対称性にもとづいて証明する．そして後者は力学の可逆性およびモデルの幾何学的対称性によっているのであるが，力学から運動論の基礎方程式(たとえば，ボルツマン方程式)や基礎仮定(たとえば，衝突数の仮定)を導くことは力学の多体問題の非常に面倒な問題であり，まだ決定的解決にいたっていない．しかし，オンサガーの相反定理の証明からは，不可逆過程を熱平衡にある系の巨視的ゆらぎの崩壊過程とみる考え方など最近の不可逆過程の統計力学的理論の建設に役立つと思われる思想が得られた．」

ここでオンサガー理論と杉田理論の関係について整理しておこう．第2節で述べたように，杉田理論では系の内部で進行する不可逆過程によって発生する熱は，環境系に放出されると考えている．たとえば，金属導線に電流を流す場合なら，発生するジュール熱が系に蓄積されないように常に冷却しなければならない．これが，定常状態で電流を観測するときの境界条件である．(3.12)

式に示されているように，環境系に現われるエントロピー変化は系の内部に現われた散逸流束と熱力学的力の積であり，どちらも境界条件に強く依存した物理量であるけれども系の内部で進行する過程を記述することができる．すなわち，内部の散逸流束は外部から観測される巨視的流束に等しい．これは，準静的過程の概念の拡張であり，十分緩やかに進行する過程に適用可能な概念である．準静的変化の場合に，外部の圧力と内部の圧力が釣り合う条件が課せられていたことを思い出すとよい．

3-4 節　時間に依存する現象：因果律とクラマース-クローニッヒの関係

時間に関係した不可逆現象を特徴づけるためには，線形の関係式を

$$J(t)=\int_{-\infty}^{t} L(t-s)X(s)ds \tag{3.42a}$$

と一般化しなければならない．これは，物理学における因果律の表現である．ここでは，時間の関数をフーリエ積分で表現できる場合について考察する：

$$Q(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} q(i\omega)e^{i\omega t}\,d\omega. \tag{3.43a}$$

逆変換は

$$q(i\omega)=\int_{-\infty}^{\infty} Q(t)e^{-i\omega t}\,dt \tag{3.43b}$$

である．これらの定義を用いると，線形の関係式は

$$j(i\omega)=l(i\omega)x(i\omega) \tag{3.42b}$$

と書ける．一方，因果律から $L(t)=0\ (t<0)$ であるから

$$\int_{-\infty}^{\infty} l(\omega)e^{-i\omega t}\,d\omega=0 \quad (t<0) \tag{3.44}$$

は自明である．したがって，これから複素関数

$$l(p)=\int_{0}^{\infty} L(t)e^{-pt}\,dt \tag{3.45}$$

は，複素 p 平面の右半平面で正則である．これは，時間依存性のある輸送係数の数学的性質である（高橋の定理（1942））．

複素関数論によると，$\mathrm{Re}(p)>0$ とすると

$$l(p)=\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{l_1(\omega)}{p-i\omega}=\frac{2p}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{l_1(\omega)}{p^2+\omega^2}\,d\omega \qquad (3.46a)$$
$$(=l_1(p)+il_2(p))$$

であることが知られている．ただし，$l_1(\omega)$ は，$l(i\omega)$ の実部である．(3.46a) 式から

$$l_2(i\omega)=\frac{2\omega}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{l_1(i\lambda)}{\omega^2-\lambda^2}\,d\lambda \qquad (3.46b)$$

が得られる．これは，クラマース-クローニッヒの関係式であり，物理的因果律の最も洗練された表現の 1 つである．複素関数論においては自明のこのような結論が，単に形式的でなく最も完全な形で物理的内容，不可逆現象の因果律，を含意していたのである．

3-5 節　エントロピーの局所的生成

トールマンとファインは，熱力学第 2 法則を等式で表現することで不可逆過程の理論を精密化することを試みた．しかし，複数の不可逆過程が入り交じっている場合の干渉効果の取り扱いに不十分さがあった．

不可逆過程の熱力学を議論するとき，熱力学的変数の空間をどのように選ぶかは 1 つの問題である．この節で，熱力学についての一般論を整理しておく．まず，一般に，示量的変数を

$$F(t)=\int_V n(\boldsymbol{r},t)f(\boldsymbol{r},t)d^3\boldsymbol{r} \qquad (3.47)$$

と書くことにする．$n(\boldsymbol{r},t)$ は局所的な質量密度である．これに対する連続の方程式は

$$\frac{d}{dt}n(\boldsymbol{r},t)=-n(\boldsymbol{r},t)\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t) \qquad (3.48)$$

である．ここで，$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)$ は，質量中心の運動速度である．また，

$$\frac{d}{dt}=\frac{\partial}{\partial t}+\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)\cdot\mathrm{grad} \qquad (3.49)$$

は，流体の流れに沿った時間微分で，流体力学的微分と呼ばれる*)．

示量的変数に対する一般的なバランス方程式は

$$\frac{dF(t)}{dt}=\int_V \sigma_F(\boldsymbol{r},t)d^3\boldsymbol{r}-\int_\Sigma \boldsymbol{J}_F(\boldsymbol{r},t)\cdot d\boldsymbol{\Sigma} \tag{3.50}$$

と表わせる．第1項は系の内部で涌き出す部分(湧出項)であり，第2項は系の境界面を通して流れ出る部分(流れ項)である．湧出項を持たない物理量を「保存量」 と呼ぶ．すなわち，保存量の時間変化は，系の境界面を介して巨視的におきる物理量の流れの総量によって制御される．この定義は一見矛盾しているように見えるかもしれないが，実はこのことからエントロピーの時間変化を扱う手掛かりが得られたのであった．

この形式をエントロピーに当てはめてみると，$\delta S=\delta S_e+\delta S_i$ と考えて

$$\frac{dS_e}{dt}=-\int_\Sigma \boldsymbol{J}_{\mathrm{ent}}\,d\boldsymbol{\Sigma},\quad \frac{dS_i}{dt}=\int_V \sigma_{\mathrm{ent}}(\boldsymbol{r},t)d^3\boldsymbol{r} \tag{3.51}$$

と書ける．したがって，局所的なバランス方程式は

$$n\frac{d}{dt}s(\boldsymbol{r},t)+\mathrm{div}(\boldsymbol{J}_{\mathrm{ent}}(\boldsymbol{r},t)-ns\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t))=\sigma_{\mathrm{ent}}(\boldsymbol{r},t) \tag{3.52}$$

となる．

われわれの課題は，湧出項(すなわち，エントロピー生成)を具体的に求めることである．このとき熱力学的状態が同じならば，2-4節において考察した最大原理に従って，dS_i/dt を最大にしなければならない．平衡系の熱力学に現われた変数をここでの状態変数に選ぶことにする．すなわち，外力の働いていない系のエントロピー密度は

$$s(\boldsymbol{r},t)=s[e(\boldsymbol{r},t),v(\boldsymbol{r},t),\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)] \tag{3.53}$$

とする．$e(\boldsymbol{r},t)$ は全エネルギー密度，$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)$ は流束，$v(\boldsymbol{r},t)$ $(=1/n(\boldsymbol{r},t))$ は比体積密度である．一般に，内部エネルギー密度は保存量ではないことに注意：

$$e(\boldsymbol{r},t)=u(\boldsymbol{r},t)+\frac{1}{2}\boldsymbol{u}^2(\boldsymbol{r},t). \tag{3.54}$$

これらに対するバランス方程式は

---

*) [補注] (3.48),(3.49) は

$$\frac{\partial}{\partial t}n(\boldsymbol{r},t)+\mathrm{div}[n(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)]=0$$

をいっている．

$$n\frac{d}{dt}u(\boldsymbol{r},t)+\nabla\cdot\{\boldsymbol{J}_u(\boldsymbol{r},t)-nu\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)\}=0, \tag{3.54a}$$

$$n\frac{d}{dt}v(\boldsymbol{r},t)-\nabla\cdot\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)=0, \tag{3.54b}$$

$$n\frac{d}{dt}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)+\nabla\circ\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)=0 \tag{3.54c}$$

である．$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$ は，圧力テンソルである．$\nabla\cdot\boldsymbol{u}=\mathrm{div}\,\boldsymbol{u}$ であり，$\nabla\circ\boldsymbol{P}$ はテンソル量の発散である：

$$(\nabla\circ\boldsymbol{P})_\alpha=\frac{\partial P_{x\alpha}}{\partial x}+\frac{\partial P_{y\alpha}}{\partial y}+\frac{\partial P_{z\alpha}}{\partial z}.$$

エネルギー流束と熱流束の関係は

$$\boldsymbol{J}_u=\boldsymbol{J}_q+\boldsymbol{u}\cdot\boldsymbol{P} \tag{3.55}$$

である．この式の右辺の第 2 項は，巨視的な運動エネルギー伝導を表わしている．圧力テンソルを静水圧部分と散逸部分に分けて

$$\boldsymbol{P}=p\mathbf{1}+\Pi \tag{3.56}$$

と書くと，

$$n\frac{d}{dt}u(\boldsymbol{r},t)+\mathrm{div}(\boldsymbol{J}_q(\boldsymbol{r},t)-nu\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t))+\boldsymbol{P}:\nabla\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)=0 \tag{3.54d}$$

が得られる．ここに

$$\boldsymbol{P}:\nabla\boldsymbol{u}=\nabla\cdot(\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{u})-\boldsymbol{u}(\nabla\cdot\Pi)$$

とおいた．

次に，平衡熱力学の基本的な仮定を受け入れて，エントロピーの微分形式は状態変数の空間で完全微分でなければならないとする：

$$\delta s=\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v\delta u+\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_e\delta v+\left(\frac{\partial s}{\partial \boldsymbol{u}}\right)_e\delta\boldsymbol{u}=\frac{1}{T}\delta u+\frac{p}{T}\delta v+\frac{\boldsymbol{u}}{T}\delta\boldsymbol{u}. \tag{3.57}$$

これは，ギブスの関係式である．ここで変分記号を流体力学的微分におき換え，(3.54) 式を利用すると

$$n\frac{d}{dt}s(\boldsymbol{r},t)=-\nabla\cdot[\boldsymbol{J}_{\mathrm{ent}}(\boldsymbol{r},t)-n\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)s(\boldsymbol{r},t)]+\sigma_{\mathrm{ent}}(\boldsymbol{r},t) \tag{3.58}$$

が得られる．ただし，

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{ent}}(\boldsymbol{r},t)=\frac{\boldsymbol{J}_q(\boldsymbol{r},t)}{T}, \tag{3.59a}$$

$$\sigma_{\mathrm{ent}}(r, t) = \boldsymbol{J}_q(\boldsymbol{r}, t)\cdot\nabla\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{1}{T}(\Pi : \nabla \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)) \geq 0 \tag{3.60a}$$

である．(3.59a) はエントロピー流束，(3.59b) はエントロピー生成密度である．ここで本質的な点は，(3.60a) 式で定義されたエントロピー生成は流体力学的な散逸過程の存在を主張しており，非平衡定常現象でもこの過程が関与してくる限り揺動散逸定理は成り立たないことである．ここに熱力学第 2 法則とボルツマンの H 定理の相違も横たわっている．

ギブスの関係式をまず仮定し，熱力学第 2 法則を局所平衡に限って等式に表現し，エントロピー生成を考察する方法を提案したのはプリゴジン (1947) であった．しかし，不可逆仮定の熱力学を一般的に論じようとする場合，ギブスの関係式からエントロピー生成の表式を導く際には単に数学的手続きだけでない物理的考察が不可欠である．1970年代初頭までの熱力学的理論には，この点での考察に不十分さが見られる．

以上の議論では保存量を変数に選んだが，内部エネルギーのような非保存量を変数に選ぶ場合には次のようになる．一般に，エントロピー密度は

$$s(\boldsymbol{r}, t) = s[a_1(\boldsymbol{r}, t), \cdots, a_f(\boldsymbol{r}, t)] = \sum_{i=1}^{f} \boldsymbol{A}_i(\boldsymbol{r}, t)\cdot(\boldsymbol{r}, t) \tag{3.61}$$

で与えられるとする．ただし，

$$\boldsymbol{A}_i(\boldsymbol{r}, t) = \frac{\partial s}{\partial \boldsymbol{a}_i(\boldsymbol{r}, t)} \tag{3.62}$$

は，共役変数である．また，バランス方程式は

$$n\frac{d}{dt}\boldsymbol{a}_i(\boldsymbol{r}, t) = \sigma_i(\boldsymbol{r}, t) - \nabla\otimes(\boldsymbol{J}_i(\boldsymbol{r}, t) - n\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{a}_i(\boldsymbol{r}, t)). \tag{3.63}$$

$\sigma_i(\boldsymbol{r}, t)$ は湧出項であり，非保存量の特性であるが具体的に求めるためには分子論的な考察を要する．ボルツマン理論に照らして考察するとボルツマン方程式の右辺の衝突項に由来する効果である．(3.61) 式では，ベクトルやテンソルに関する内積をとることとし，(3.63) 式ではベクトルやテンソルの発散をとることとする．

(3.61) 式が熱力学的に正しい定義であるためには，ギブスの関係式

$$ds = \sum_{i=1}^{f} \boldsymbol{A}_i\cdot d\boldsymbol{a}_i \tag{3.64a}$$

とギブス-デューエムの関係式

$$\sum_{i=1}^{f} \boldsymbol{a}_i \cdot d\boldsymbol{A}_i = 0 \tag{3.64b}$$

が成り立っていなければならない．(3.63), (3.64a) 式を利用し，エントロピーのバランス方程式を (3.58) 式のように書くと

$$\boldsymbol{J}_{\mathrm{ent}} = \sum_{i=1}^{f} A_i \cdot \boldsymbol{J}_i + \boldsymbol{Q}_{\mathrm{loc}} \tag{3.59b}$$

$$\sigma_{\mathrm{ent}} = \sum_{j=1}^{f} \boldsymbol{X}_i \cdot \boldsymbol{J}_i + \sum_{i=1}^{f} \boldsymbol{A}_i \cdot \sigma_i - \boldsymbol{\Theta}_{\mathrm{loc}} \tag{3.60b}$$

が得られる．ただし，散逸流束に共役な熱力学的力は

$$\boldsymbol{X}_i = \nabla \cdot A_i \tag{3.65}$$

で与えられる．また，未定の量は，定常条件

$$\nabla \cdot \boldsymbol{Q}_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r}, t) + \boldsymbol{\Theta}_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r}, t) = 0 \tag{3.60c}$$

を満たすとする．これらを具体的に求めるには，局所平衡状態の性質についての熱力学的考察を必要とする．

(3.60b) 式にはバランス方程式に現れた湧出項が含まれる．この効果に関しては，分子論的過程にまで立ち入って考察することなしに熱力学的考察を前に進めることができない．オンサガーの熱統計論において保存的物理量が用いられたのはこのためであった．非保存量を用いたギブス空間では，エントロピーの性質（すなわち，エントロピー微分のこの空間での完全性）までは熱力学の対象になるが，エントロピー生成の解析には分子論的情報と統計力学が必要になるのである．ただし，この主張にも例外が含まれている．それは，巨視的流れのない化学反応系の熱力学である．化学反応系の熱力学的変数は，各成分粒子の密度比を用いてギブス空間を構成するのが普通である．したがって，用いる変数は非保存量であり，バランス方程式には湧出項が現われる．この例における湧出項は，化学量論係数を用いて記述され，熱力学的考察が可能になる．

特徴的な点は，エントロピー生成には，非保存量の特性を反映して湧出項の効果が現われることである．たとえば，化学反応系の場合には，(3.60b) 式の第 2 項が重要な働きをすることになる．外場が系に作用している場合にも同様であり，湧出項の効果がとりだされる．不可逆過程の熱力学を論じたいくつかの教科書では，この点に関する配慮は不十分であり，混乱を招いている．

橋爪夏樹（1950）は，トールマン-ファイン理論（1948）を気体運動論から基礎づけなければならないと考えた．彼はボルツマンの H 関数を非平衡エントロピーと同定（符号を変えて）し，ボルツマン方程式の解を局所平衡分布のまわりで展開し，衝突項からエントロピー生成の（近似的）公式を導こうとした．後に，ズバレフ（1952,1961）が詳しく解析して示したように，局所平衡状態は衝突不変量の関数で特徴づけられる熱力学的状態であり，非平衡ではあるけれども非可逆的状態ではない．また，ボルツマン方程式は，熱力学的情報に比べるとはるかに多くの微視的情報をもっており，この方式で導入されるボルツマン(統計力学的)エントロピーはギブスの関係式（3.57）を満たさないから，彼は熱力学的に見て正しい結論を導くことができなかった．ここでの最大の欠陥は，運動論的階層と熱力学的階層を区別していない点にある．

3-6 節　エントロピー生成最小の原理とルシャトリエ-ブラウンの原理

3-3項において，右衛門左重雄の方法について簡単に触れておいた．ここで，彼の理論について少し詳しく述べてみよう．物理系を多数の小細胞に分割し，分布関数の平衡状態のまわりでのゆらぎを $\delta n_i\,(i=1,2,\cdots)$ とするとエントロピーのゆらぎは

$$\delta S=S-S_{\max}=-\frac{k}{2}\sum_i G_i(\delta n_i)^2 \quad \left(G_i\equiv\frac{g_i}{n_i^{\mathrm{eq}}(g_i+n_i^{\mathrm{eq}})}\right) \tag{3.66}$$

となる．ただし，n_i^{eq} は平衡分布関数，g_i は量子準位の数である．簡単のために，系はフェルミ統計に従うと仮定した．したがって，エントロピー生成は

$$\dot{S}=\sum_i y_i\cdot j_i \quad \left(x_i=-G_i\delta n_i,\ j_i=\frac{d}{dt}\delta n_i\right) \tag{3.67a}$$

で与えられる．状態 (n_i, n_j) から状態 $(n_{\bar{i}}, n_{\bar{j}})$ への遷移確率を $P(ij{:}\,\bar{i}\,\bar{j})$ とすると確率論的方程式は

$$\frac{d}{dt}\delta n_i=-\sum Q(ij{:}\,\bar{i}\,\bar{j})[G_i\delta n_i+G_j\delta n_j-G_{\bar{i}}\delta n_{\bar{i}}-G_{\bar{j}}\delta n_{\bar{j}}], \tag{3.68}$$

$$Q(ij{:}\,\bar{i}\,\bar{j})=P(ij{:}\,\bar{i}\,\bar{j})(g_{\bar{i}}+n_{\bar{i}})(g_{\bar{j}}+n_{\bar{j}}) \tag{3.69}$$

で与えられる．微視的に見たときの可逆性は

$$P(ij{:}\,\bar{i}\,\bar{j})=P(\bar{i}\,\bar{j}{:}\,ij) \tag{3.70}$$

を意味する．ある程度まで分子論的(メゾスコピック)に理論は展開されるので，ここで扱う変数の数は，熱力学的変数に比べるとはるかに大きいことに注意しておかなければならない．

この形式を局所平衡系に適用するには，

$$\delta n_i(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{d}_i(\boldsymbol{r}, t)\cdot \mathrm{grad}\, n_i^{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{r}, t),$$
$$\mathrm{grad}\, n_i^{\mathrm{eq}} = \sum_{k=1}^{f} a_{ik}(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{X}_k(\boldsymbol{r}, t)$$

と仮定すればよい．$\boldsymbol{d}_i(\boldsymbol{r}, t)$ は長さの次元をもつ量であり，$\boldsymbol{X}_k(\boldsymbol{r}, t)$ は熱力学的力である．ここで，熱的外力と力学的力を同一の範疇に含めて，理論は展開されていることを強調しておく．比例係数 $a_{ik}(\boldsymbol{r}, t)$ は，局所平衡分布関数から特定される．メゾスコピックな力と熱力学的力の関係は一般に

$$\boldsymbol{x}_i(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{k=1}^{f} \gamma_{ik}(\boldsymbol{r}, t)\boldsymbol{X}_k(\boldsymbol{r}, t) \tag{3.71a}$$

と表わされるであろう．ここで係数 $\gamma_{ik}(\boldsymbol{r}, t)$ は統計力学的に求めることができる．ここで熱力学的力 $\boldsymbol{X}_k$ をメゾスコピックな力 x_i の関数として一意的に表わすことはできないことに注目しておこう．この結果をエントロピー生成の項に代入すると

$$\dot{S} = \sum_{ij} l_{ij} \sum_{k=1}^{f} \gamma_{ik}\boldsymbol{X}_k(\boldsymbol{r}, t)\cdot \sum_{l=1}^{f}\gamma_{jl}\boldsymbol{X}_l(\boldsymbol{r}, t) = \sum_{k,l}^{f} L_{kl}\boldsymbol{X}_k(\boldsymbol{r}, t)\cdot \boldsymbol{X}_l(\boldsymbol{r}, t) \tag{3.67b}$$

が得られる．ただし，運動論的方程式を

$$\boldsymbol{j}_i(\boldsymbol{r}, t) = \sum_j l_{ij}\boldsymbol{x}_j(\boldsymbol{r}, t) \quad \left(l_{ij} = \frac{1}{k}\sum Q(ij\colon \bar{i}\,\bar{j}),\ l_{\bar{i}i} = -\frac{1}{k}\sum Q(ij\colon \bar{i}\,\bar{j})\right) \tag{3.71b}$$

であることを仮定する．巨視的な輸送係数の相反関係式

$$L_{kl} = \sum_{ij} l_{ij}\gamma_{ik}\gamma_{jl} = L_{lk} \tag{3.72}$$

は，メゾスコピックな相反関係式 $l_{ij} = l_{ji}$ から導くことができる．

次に，プリゴジンやド・グロートの方法を利用して，非平衡定常状態の解析を試みてみよう．はじめに，メゾスコピックな理論について考える．系に微視的な摂動が加えられた結果，ある1つの力が，x_n から $\tilde{x}_n = x_n + \delta x_n$ に変化したとすると，エントロピー生成の変化は

$$\begin{aligned}\dot{\tilde{S}} &= \dot{S} + 2\sum_i \boldsymbol{x}_i(\boldsymbol{r}, t) l_{in}\delta\boldsymbol{x}_n(\boldsymbol{r}, t) + \delta\boldsymbol{x}_n(\boldsymbol{r}, t) l_{nn}\delta\boldsymbol{x}_n(\boldsymbol{r}, t)\\ &= 2\boldsymbol{j}_n(\boldsymbol{r}, t)\delta\boldsymbol{x}_n(\boldsymbol{r}, t) + \delta\boldsymbol{j}_n(\boldsymbol{r}, t)\delta\boldsymbol{x}_n(\boldsymbol{r}, t)\end{aligned} \tag{3.73}$$

で与えられる．非摂動状態が定常状態である場合には，この式の第1項はゼロである．したがって，

$$\delta \boldsymbol{j}_n(\boldsymbol{r}, t)\delta \boldsymbol{x}_n(\boldsymbol{r}, t) \geq 0 \tag{3.74}$$

が証明できる．(3.67a) 式から明らかなように，流束は力における負の変化の方向と定義しているので，(3.74) 式は微視的な摂動の緩和を表わしていることが分かる．すなわち，摂動を緩和する方向に流れが発生するのである．これは，微視的に見たルシャトリエ-ブラウンの原理に他ならない．(3.73) 式の右辺の第1項の符号については何も結論づけることはできない．この値は負になることもあり，微視的摂動の場合のエントロピー生成は非摂動状態の値よりも小さくなることもありうる．このことの物理的意義は，次の節のエントロピー生成最小の原理と対比して考察することで明らかになる．

次に，巨視的な摂動の効果について考察する．f 個の熱力学的力のうち，K 個を固定しておき，残りの力は自由な値が取れる境界条件を考える：

$$\boldsymbol{X}_i(\boldsymbol{r}, t) = \text{固定} \quad (i=1, 2, \cdots, K), \quad \boldsymbol{J}_i(\boldsymbol{r}, t) = 0 \quad (i=K+1, \cdots, f). \tag{3.75}$$

微視的に扱う場合には，このような境界条件は導入できない．この定常状態は，

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{X}_j}\left\{\sum_{kl}^{f} L_{ik}\boldsymbol{X}_i \cdot \boldsymbol{X}_k + \sum_{l}^{K} \boldsymbol{\lambda}_i \cdot \boldsymbol{X}_i\right\} = 0 \quad (j=1, 2, \cdots, f) \tag{3.76}$$

によって特徴づけられる．$\boldsymbol{\lambda}_i$ はラグランジュの未定係数である．これが，プリゴジン-グランスドルフのエントロピー生成最小の原理である．こんどは，固定されていない力のうちの1つ $\boldsymbol{X}_m(\boldsymbol{r}, t)$ が $\boldsymbol{X}_m(\boldsymbol{r}, t) + \delta \boldsymbol{X}_m(\boldsymbol{r}, t)$ に変化したとする．このことを反映して，微視的な力には次の変動が現われる：

$$\delta \boldsymbol{x}_i(\boldsymbol{r}, t) = \gamma_{im}\delta \boldsymbol{X}_m(\boldsymbol{r}, t) \quad (i=1, 2, \cdots). \tag{3.77}$$

したがって，エントロピー生成の変化は，

$$\dot{\tilde{S}} = \dot{S} + 2\sum_{ij} \boldsymbol{x}_i(\boldsymbol{r}, t) l_{ij} \delta \boldsymbol{x}_j \delta \boldsymbol{x}_j(\boldsymbol{r}, t) + \sum_{ij} \delta \boldsymbol{x}_i(\boldsymbol{r}, t) l_{ij} \delta \boldsymbol{x}_j(\boldsymbol{r}, t)$$

に等しい．この式の右辺の第2項に (3.77) 式を代入し (3.75) を考慮するとその結果がゼロになることが分かる．また，係数の関する相反関係式から

$$\begin{aligned}\sum_{ij} \delta \boldsymbol{x}_i(\boldsymbol{r}, t) l_{ij} \delta \boldsymbol{x}_j(\boldsymbol{r}, t) &= \sum_{k,l=K}^{f} \sum_{ij} \delta \boldsymbol{X}_k(\boldsymbol{r}, t) \gamma_{ki} l_{ij} \gamma_{jl} \delta \boldsymbol{X}_l(\boldsymbol{r}, t) \\ &= \sum_{i=K+1}^{f} \delta \boldsymbol{J}_l(\boldsymbol{r}, t) \cdot \delta \boldsymbol{X}_l(\boldsymbol{r}, t) \geq 0\end{aligned} \tag{3.78}$$

が得られる．これが，ルシャトリエ-ブラウンの原理である．

以上が，右衛門左理論の概要である．右衛門左重雄は，この相反関係式をメゾスコピックな(彼はこの言葉を用いず統計的と呼んだ)状態の遷移確率の対称性から証明した．この方法の特徴は，「力学の可逆性と遷移確率の対称性の統計的方法における役割は，本質的に異なる」という考え方にある．量子効果は，(3.66) 式の分母に含まれて(すなわち，アンサンブルには量子効果が現われる)おり，それはゆらぎの運動方程式 (3.68) には量子論的遷移確率として取り込まれている．この意味で，右衛門左理論はメゾスコピックな性格をもつ．(3.68)式は，力学過程のマルコフ化と呼ばれる．3-3-3項で示したように相反関係の証明において，力学過程のマルコフ化は必ずしも必要でない．しかし，右衛門左理論のようにアンサンブルと力学における量子効果を分離して扱う方法は，熱平衡状態の近傍に限ってみると一歩後退であるが，非平衡定常過程の解析には有効である．彼の方法は，プリゴジンやド・グロートの不可逆過程の現象論に，統計力学的(気体運動論的)基礎を与えている．

メゾスコピック理論のエントロピー生成と熱力学的エントロピー生成は変分的性質において異なることを明確にしたところにその先駆性が認められる．そのことから，気体運動論的な運動の線形関係と熱力学的な線形現象論的関係式が異なることを具体的に示すことができた．右衛門左理論においては，熱力学の力学的基礎を論じるとき常に顔を出す「粗視化」という概念も因子 γ_{ik} の介入という明瞭な形式で扱われている．

3-7 節　プリゴジンの 「エントロピー生成最小の原理」

プリゴジン (1945) は，ある種の非平衡定常過程はエントロピー生成が最小なことで特徴づけられることを証明した．彼が証明した事柄は，前節のルシャトリエ-ブラウンの原理と同一のものであった．ここでオンサガーの「エネルギー散逸最小原理」に関係させてプリゴジンの原理について解説しておく．オンサガー原理においては時間に依存しない散逸流束を対象にしたが，こんどは散逸流束は

$$\frac{d}{dt}\boldsymbol{J}_i(t)=-\sum_{j=1}^{f}\Gamma_{ij}\left[\sum_{k=1}^{f}(L^{-1})_{jk}\boldsymbol{J}_k(t)-\boldsymbol{X}_j\right] \tag{3.79}$$

に従って変動するとして動力学的変分問題を考える．ただし，緩和時間行列 Γ は正定値で対称であると仮定する．

次に，散逸流束の関数

$$F[\boldsymbol{J}_1(t),\cdots,\boldsymbol{J}_f(t)]=\sum_{i=1}^{f}\boldsymbol{J}_i(t)\cdot\boldsymbol{X}_i-\Phi[\boldsymbol{J}(t);\boldsymbol{J}(t)] \tag{3.80}$$

を定義する．散逸関数の関数形は（3.40a）式で与えられている．いま，ある時刻 $t=t_0$ で，(3.79) 式の左辺がゼロとなったとすると，次の定理が証明できる：

定理　散逸流束が（3.79）式を満たしているとき，

（1）線形の現象論的法則 $\sum_{k=1}^{f}(L^{-1})_{ik}\boldsymbol{J}_k=\boldsymbol{X}_j$ が成り立てば，$\frac{d}{dt}F[\{\boldsymbol{J}_i\}]=0$ である．また，（2）$\sum_{k=1}^{f}(L^{-1})_{ik}\boldsymbol{J}_k\neq\boldsymbol{X}_j$ ならば，$\frac{d}{dt}F[\{J_i\}]>0$ である．

証明は簡単であるから省略する．(3.79) 式が成り立つときには，関数 (3.80) は増加するのみであり，現象論的法則が成り立つところに達すると変化が止むのである．これが，線形不可逆過程に対するプリゴジンの「エントロピー生成最小の原理」である．

グランスドルフとプリゴジン（1971）は，上の定理を非線形領域に拡張できることを示しそれを「一般化発展基準」と呼んだ．この定理は，

$$\frac{d_X S}{dt}\equiv\sum_{j=1}^{f}\boldsymbol{J}_i\cdot\frac{d}{dt}\boldsymbol{X}_i\leq 0 \tag{3.81}$$

と書かれる．プリゴジンたちはこの定理の成立条件を明瞭な形で提示していなかったので，少なくない混乱を招いたことがあった．ここにその条件を明らかにしておこう．第1の条件は，熱力学変数の選び方に関係する．この章の第5節で強調しておいたように，熱力学的にエントロピーの性質を考察することができるのは，保存量を変数に選んだ場合だけである．非保存量の組を用いてギブス空間を定義すると，エントロピー生成項に湧出項が現われこちらの成分は

分子論的考察なしに先に熱力学的考察を進めることができない．第 2 の条件は，境界条件に関係する．この点については既に第 6 節で述べたので省略する．

第４章

熱ゆらぎと不可逆過程

熱ゆらぎと不可逆過程の関係に最初に気付いたのはナイキスト（1928）であった．彼は，抵抗体の両端に発生する揺動起電力（ジョンソン雑音）の統計的性質（特に，時間相関）と抵抗の間には深い関係が潜んでいることを示した．ここで次の点が本質的である．注目する時間スケール以外の自由度を近似的に無視するというのではない．それらの自由度こそが注目している自由度の不可逆的挙動の根本原因となるのである．これは階層間の相互連関性の１つの現れ方なのである．ゆらぎ現象は，どの程度の時間スケールで力学現象を観測するかによって種々の様相を呈する．したがって，ゆらぎの統計的時間変化，すなわちブラウン運動論において時間スケールの変換が重要な概念となる．

この章では，主として1950年代にこの国で開発され，その後の統計力学の発展にたいへん大きな寄与をした高橋理論と橋爪理論について歴史的視点から解説する．高橋秀俊は，平衡状態に関するギブスのアンサンブル理論を時間依存性のある現象に拡張した．橋爪夏樹は，オンサガーのゆらぎ理論にファインマンの考え方を適用し経路積分法を開発した．

4-1 節　熱ゆらぎとアインシュタインの公式

2-1節で説明したアインシュタインの統計力学から，系のエネルギーが $(E, E+\Delta E)$ に入る相空間の体積 $\omega(E)\Delta E$ とエントロピー S の関係

$$S=\int^{E}\frac{dE}{T}=k\log\omega(E) \tag{4.1}$$

が得られる．ただし，付加定数を除いた．この節では，この公式から導かれる重要な結果について考察する．

いま，絶対温度 T_0 の熱浴に接している系を考えると，熱平衡状態では系の温度は熱浴の温度に一致する．また，系のエネルギーが，$(E, E+\Delta E)$ の間にある確率は

$$W=C\exp\left[-\frac{E}{kT_0}\right]\omega(E) \tag{4.2a}$$

で与えられる．C は規格化定数である．この ω に（4.1）式から代入すると

$$W=C\exp\left[\frac{1}{k}\left(S-\frac{E}{T_0}\right)\right]. \tag{4.2b}$$

ここで，系の体積を 2 つの部分に分けてみよう：$V=V_r+v$．ただし，小体積 v は小さいけれども熱力学的理論が適用可能な程度の大きさを保持しているものとする．エントロピーとエネルギーの示量性を考慮すれば，（4.2b）式は

$$W=W_r\exp\left[\frac{1}{k}\left(\overline{\Delta S}-\frac{\overline{\Delta E}}{T_0}\right)\right] \tag{4.3}$$

と書ける．ただし，$\overline{\Delta S}, \overline{\Delta E}$ は小体積部分のエントロピーとエネルギーである．2 つの系の間には弱い相互作用が働いているとするから，小体積部分のエネルギーはある平均値のまわりでゆらいでいる．また，小体積の大きさも，あたかもシャボン玉の球形のように，ゆらいでいると考えられる．エントロピーの値は，これらのゆらぎの結果，同じようにゆらいでいる．したがって，（4.3）式は

$$W=C\exp\left[-\frac{1}{k}\left(\frac{\Delta E-T_0\Delta S+p\Delta v}{T_0}\right)\right] \tag{4.4a}$$

と書ける．ただし，$\Delta E, \Delta S, \Delta v$ は，それぞれ部分系のエネルギー，エントロピー，体積のゆらぎの大きさである．p は部分系の圧力である．

（4.4a）式は，熱力学的変数に現われるゆらぎの確率を与える公式である．熱力学的量のゆらぎの 2 乗平均は，この公式を利用して求めることができる．

エネルギーはエントロピーと体積の関数とみなすことができるから

$$\Delta E=T_0\Delta S-p\Delta v+\frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_v(\Delta S)^2+2\frac{\partial^2 E}{\partial S\partial v}\cdot\Delta S\Delta v+\left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2}\right)_s(\Delta v)^2\right\}$$

$$=\frac{1}{2}(\Delta T\Delta S-\Delta p\Delta v)$$

と書けることに注意するとゆらぎの確率分布

$$W=C'\exp\left[-\frac{C_v}{2kT_0^2}(\Delta T)^2+\frac{1}{2kT_0}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T(\Delta v)^2\right] \tag{4.4b}$$

が得られる．これはゆらぎのガウス分布である．したがって，熱平衡状態でのゆらぎの２乗平均は

$$\overline{(\Delta T)^2}=\frac{kT_0^2}{C_v},\quad \overline{(\Delta v)^2}=-kT_0\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \tag{4.5}$$

で与えられる．

同様にして，エネルギーのゆらぎの性質を解析することができる．ゆらぎの自乗平均が大きければ大きいほど，系の熱的安定度は益々小さいのである．したがって，ボルツマン定数 k は系の熱的安定度を決定するのである．

4-2 節　高橋の熱ゆらぎ理論

前節に示したゆらぎの一般公式と輸送現象の統計力学を統一する理論は，1952年に高橋秀俊によって提案された．高橋は，「不可逆過程とは巨視的な運動自由度から微視的な運動自由度へのエネルギー輸送であり，それとは逆方向のエネルギー輸送がゆらぎである」と考えた．この方法論的立場から，彼は次のように自らの課題を表明している：「われわれは，観測によって得られるゆらぎの統計的性質から可能な限り情報を引き出したいのである．（中略）線形現象に限定するなら，相関関数はフォッカー-プランク方程式の解と同等である．ゆらぎ理論には，２つの方法がある．１つは相関の方法であり，他は時系列法である．相関の方法は，時系列解析の基礎であるフォッカー-プランク方程式の解と同等の結果を直接的に導出できるところに利点がある．しかし，相関の方法は，線形系に限って適用できる．もっと正確にいうならば，相関の方法は線形系にのみ有効な方法なのである．」

物理系のハミルトニアン $\mathcal{H}$ と巨視的観測量 A ともに外部変数 $\alpha_i\,(i=1,2,\cdots,f)$ に依存しているとする．外部変数依存性は，３つの要素に分けて考えられる：１）系の力学が外部変数に依存する．２）統計アンサンブルも外部変数

に依存する．最後に，３）観測量が外部変数に依存する．第３の依存性は

$$A^{\tau}(\mathrm{P}(t):x)=A(\mathrm{P}(t-\tau):x) \tag{4.6}$$

と表わすことができる．ここで時刻 $t+\tau$ における A の値を A^{τ} と書いた．$\mathrm{P}(t)$ は位相空間の代表点である．これで明らかなように，高橋理論では「系の力学」と「ゆらぎのアンサンブル」の役割は区別されている．

一般化された力は

$$X_i=-\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial\alpha_i}\quad(i=1,2,\cdots,f) \tag{4.7}$$

で定義される．外部変数と一般化力の関係は，双対的である．われわれが，ここで問題にするのは，熱平衡状態での一般化力のゆらぎの統計的性質である．しかし，常にこのような一般化力が定義できるとは限らない．この意味で，前節で解説した圧力や体積といった物理量の熱力学的ゆらぎのようなものはこの方法では取り扱うことができない．

ある時刻 $t=t_0$ での観測量の平均値は

$$\langle A\rangle=\int A\rho\, d\Gamma \tag{4.8a}$$

で与えられるとする．ただし，分布関数は

$$\rho=\exp\left[\frac{1}{kT}(F-\mathcal{H})\right]. \tag{4.8b}$$

F は規格化定数である．(4.8a) 式の両辺の外部変数に関する微分をとると

$$\frac{\partial}{\partial\alpha_i}\langle A\rangle=\left\langle\frac{\partial A}{\partial\alpha_i}\right\rangle+\frac{1}{kT}\{\langle AX_i\rangle-\langle A\rangle\langle X_i\rangle\} \tag{4.9a}$$

あるいは，ゆらぎの相関の形式に書いて

$$\langle(A-\langle A\rangle)(X_i-\langle X_i\rangle)\rangle=kT\left\{\frac{\partial}{\partial\alpha_i}\langle A\rangle-\left\langle\frac{\partial A}{\partial\alpha_i}\right\rangle\right\} \tag{4.9b}$$

が得られる．(4.9a) の微分は，等温条件の下で行うものとする．

高橋は，この公式は時間相関を求める公式でもあると主張した：

$$\langle(A^{\tau}-\langle A^{\tau}\rangle)(X_i-\langle X_i\rangle)\rangle=kT\left\{\frac{\partial}{\partial\alpha_i}\langle A^{\tau}\rangle-\left\langle\frac{\partial A^{\tau}}{\partial\alpha_i}\right\rangle\right\}. \tag{4.10}$$

時刻 $t=t_0$ で用いたカノニカル・アンサンブルは時刻 $t=t_0+\tau$ まで同一であるから，系の温度を変化させないという条件下で

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i}\langle A^\tau\rangle = \frac{\partial}{\partial \alpha_i}\langle A\rangle \quad (\equiv \Psi(\infty)) \tag{4.11}$$

が証明できる．次に，$\langle \partial A^\tau/\partial \alpha_i\rangle$ の計算法を考える．時刻 $t<t_0$ までの外部変数は $\alpha=\alpha_0$ であったとする．時刻 $t\geq t_0$ で，外部変数が $\alpha_i=\alpha_{i0}+\varDelta\alpha_i$ に突然変化したとする．このように考察すると，時刻 $t=t_0+\tau$ での応答は $\langle \partial A^\tau/\partial \alpha_i\rangle\cdot\varDelta\alpha_i$ であるから余効関数（後には，緩和関数と呼ばれるようになる）は

$$\Psi(\tau)\equiv\left\langle\frac{\partial A^\tau}{\partial \alpha_i}\right\rangle \tag{4.12}$$

で与えられる．したがって，(4.10) 式は，

$$\langle (A^\tau-\langle A(\tau)\rangle)(X_i-\langle X_i\rangle)\rangle = kT(\Psi(\infty)-\Psi(\tau)) \tag{4.13}$$

と書ける．高橋は，(4.13) 式の左辺は，統計的余効（緩和）関数，右辺は力学的余効関数と呼んで 2 つの効果を区別した．(4.13) 式は，熱平衡状態のゆらぎの統計的性質とゆらぎの因果律を結び付ける公式なのである．左辺に現われた量は，いわば，「受け身」 の観測によって得られる物理量であるのにたいして，右辺には「能動的」観測に関係する量が含意しているのである．

公式 (4.10) から，次の公式を導くことができる；

$$\langle (X_k^\tau-\langle X_k\rangle)(X_i-\langle X_i\rangle)\rangle = kT\left\{\frac{\partial}{\partial \alpha_i}\langle X_k^\tau\rangle-\left\langle\frac{\partial X_k^\tau}{\partial \alpha_i}\right\rangle\right\}, \tag{4.14a}$$

$$\langle (X_i^\tau-\langle X_i\rangle)(X_k-\langle X_k\rangle)\rangle = kT\left\{\frac{\partial}{\partial \alpha_k}\langle X_i^\tau\rangle-\left\langle\frac{\partial X_i^\tau}{\partial \alpha_k}\right\rangle\right\}. \tag{4.14b}$$

ここで定常アンサンブルと，$X_i^{-\tau}=X_i^\tau$ $(i=1,2,\cdots,f)$ であることを仮定すると，

$$\left\langle\frac{\partial X_i^\tau}{\partial \alpha_k}\right\rangle = \left\langle\frac{\partial X_k^\tau}{\partial \alpha_i}\right\rangle \tag{4.15}$$

が得られる．一般化力と外部変数の関係は双対的であったから，この結果から

$$\left\langle\frac{\partial \dot{\alpha}_i}{\partial X_k}\right\rangle = \left\langle\frac{\partial \dot{\alpha}_k}{\partial X_i}\right\rangle \tag{4.16}$$

が導出される．ここで散逸流束を $J=\dot{\alpha}$ で定義すると，線形現象の場合には前章の (3.19) 式が成り立つから，(4.16) 式は一般化された輸送係数の定義式と見なされる．これは，一般化されたオンサガーの相反関係に他ならない．

高橋秀俊は，この方法は熱電気現象に見られたトムソンの関係を証明するも

のではないと断わっている．彼は，熱的作用に関係するオンサガー関係式は別に取り扱わなければならないと考えていた．その理由の1つは，散逸流束の定義にある．なぜなら，熱流束は公式 $J_q=d\alpha/dt$ で定義することはできないからである．

4-3節　高橋-オンサガー論争

4-3-1　理論物理学京都国際会議

1953年，理論物理学京都国際会議が開かれた．この会議の分科会は次のようであった：1）場の理論と素粒子，2）原子核物理，3）統計力学（高分子，統計力学一般論，不可逆過程など），4）固体論（金属論，磁性体論，磁気共鳴など），5）液体ヘリウムと超伝導．この国際会議がこの国の理論物理学の展開にどのような影響を及ぼしたかについては，別に論じなければならない課題が多いが，ここでは不可逆過程論の展開に関する事柄だけを記しておく．

輸送現象の小分科会では，次の論文が発表された：

1）J. de Boer；輸送現象の量子論
2）S. Ono；輸送現象の量子統計論
3）T. Yamamoto；不可逆過程の統計力学
4）I. Prigogine；不可逆過程の統計力学について
5）H. Mori；時間に依存する現象の統計力学

ドゥ・ボアは，量子論的輸送係数の計算法について報告している．分子間の相互作用が分かれば輸送係数は厳密に計算できると楽観的な意見を述べている．小野 周は，量子論的ボルツマン方程式の導出法とフォノン系への応用について報告している．この報告にたいして，J. G. カークウッドが発言し，小野-森のランダム位相の仮定の必然性についてコメントしている．山本常信は，時間粗視化によって分布関数に対するカークウッドと同じ方程式を導いている．森 肇は，力学過程のマルコフ化にかんする論文を発表した．この報告に対して，J. E. マイヤーが「あまり多くを証明しようとしてはいけない．すべての

初期分布が熱平衡分布に接近するわけではないのだから．ほとんどの初期分布は熱平衡分布に近づくというのが実験と矛盾しない最も単純な仮定である」といった趣旨のことを述べている．

不可逆過程論の小分科会においては，次の 3 つの論文が発表されている：

1） I. Prigogine； 不可逆過程の熱力学について
2） H. Takahasi； 熱ゆらぎの統計および一般論
3） N. Hashitsume； 線形散逸系における熱ゆらぎ

これら 3 つの論文は，その後の不可逆過程論の発展に大変に大きな影響を与えたものである．高橋秀俊の報告は，前節で解説したものである．橋爪夏樹の論文については，次の節で詳しく述べる．ここでは，プリゴジンの熱力学について簡単に解説しておこう．彼は連続な開放系に対して，熱力学第 2 法則を局所的な形式に書くことを提案した：

$$dS = d_eS + d_iS. \tag{4.17}$$

ただし，d_eS は系の境界を通って流入するエントロピー，$d_iS\ (\geq 0)$ は系の内部での不可逆過程によって発生したエントロピー，すなわち，エントロピー生成である．エントロピー生成を求めるために，局所平衡の仮定を用いて，密度で考えてギブスの関係式が非平衡状態でも成り立っているとする：

$$ds = \frac{1}{T}de + \frac{p}{T}dv. \tag{4.18}$$

プリゴジンは，この仮定はボルツマン方程式の局所的解によって基礎づけられるものであると主張する．

次に，エントロピー生成が

$$\frac{d_iS}{dt} = \sum \boldsymbol{X}_i \cdot \boldsymbol{J}_i \tag{4.19}$$

と書けることと現象論的な関係式 $J_i = \sum_j L_{ij} X_j$ とから，非平衡定常状態においては，「エントロピー生成最小の原理」が成り立つことを証明した．プリゴジンは，化学反応系の熱力学についても言及し，不可逆的循環の可能性を示唆した．この概念の完全な定式化は，1970年代に富田和久と富田博之によって達成

された．

プリゴジン報告のエントロピー生成に関して，杉田元宜はボルツマンのH定理との関係を問いただしている．これにたいしてプリゴジンは，エントロピー生成とボルツマンのH定理は無関係であり，エントロピー生成の分子論を展開するためにはH定理を一般化しなければならないと答えている．また，カークウッドは，「オンサガーの散逸関数を仮定して不可逆過程の熱力学を構築することはできないものであろうか」という問題提起を行っている．

この時代に，熱力学第2法則の内容とボルツマンのH定理が別の概念であることは当然であるとされていたものが，その後の発展においてこれを区別することの重大性が意識されなくなってしまった（7-6節参照）．

4-3-2　高橋-オンサガー論争

京都会議で発表された高橋秀俊の熱ゆらぎの理論をめぐって，高橋とオンサガーの間で重要な討論が行われている．その内容は，後に触れる線形応答理論の展開に関わるものであるから，簡単に整理しておくことにする．

（1）先ず，日本物理学会誌［第40巻，第3号，pp. 179-194（1985)］からの引用からはじめる：

高橋：それは結局，久保理論は線形応答係数とゆらぎとを関係づけるわけですが，たとえば，電流が電界の1次に比例するという線形応答とは実際は複雑なものを平均したものであり，その複雑なものを微分したりするわけですので，平均をとることによって滑らかになるというのが線形応答理論の主張ですが，実際滑らかになるかどうか，それが微分可能かどうか，という点の保証はないわけです．われわれは実際に観測して，たとえばOhmの法則というのが成り立つといいますが，Ohmの法則はあくまで経験則であるのですから，そのようなものに対してあのような議論をするのはどうかということです．私はこの疑問点を1953年の京都での国際理論物理学会議での講演「Statistical and Formal Theories of Thermal Fluctuations」の中でコメントしたら，Onsagerはそれに対しても，そんな心配をする必要はないんだということをいったように思います．いずれにしても，物理の理論というものは，数学の理論と違って，証明ではなく，ただ説明するだけでいいのでしょうね．つまり，根拠は怪しい

のだけれども，なるほどもっともらしいと納得できればそれでよいのではないかと思います．

（2）京都会議での討論は次のようなものであった．

オンサガー：高橋は，線形の現象論的式自体に疑問を投げかけた．あなたの疑問点は，微分方程式による表現にまで及ぶのでしょうか．また，線形関係という場合それは初期値と余効関数の関係を意味するのですか．

高橋：線形関係に疑問をさしはさむのは，値が非常に小さい場合であって大きい場合ではない．

オンサガー：そのことについては現在まで実に多く論じられている．結局のところ，線形関係の仮説はガウス分布に密接に関係する事柄である．相関が線形であるなら分布は普通ガウス型であり，分布がガウス型ならば相関は必らず線形になる．このことは，考える変数が多数の独立な変数の和からなる場合の漸近的性質である．われわれは確かになんらかの仮定を設けざるを得ない．個々の変数の分散は有限であるとか，相関はあまり強いものでないといったものである．いま，正確な条件はおぼえていない．輸送現象の現象論的方程式は，本質的に分子スケールよりも大きいスケールでのこのような過程の極限を記述するものである．典型的な例を考えてみる．系のエネルギー分布の非対称は，個々の体積要素からの寄与によって生まれるものである．これらの事柄は，熱力学の示量変数に関して一般に成り立つ．二十何年か前に最初の論文を書いた当時，私はまだ条件に合う変数がこんなに簡単に得られるとは思っていなかった．

高橋：オンサガー教授の考え方は，彼の考えている熱力学変数に関しては妥当であろうと思うが，私がより広い観点から想定している変数のすべてについて妥当であるかは疑問である．

以上のやり取りから推察されるように，高橋秀俊は「微視的力学の線形性」を表象に思い浮かべながら現象論的式を考察していたのである．しかし，第7章で詳しく解説するように線形応答理論は物理量の外場に関する線形性を直接扱っているのではなく，系の分布関数の熱平衡分布からの外れを第1次近似で求めるという方法論なのであり，巨視的な意味での線形性を論じているのである．

オンサガーの主張するところは，巨視的変数は常に非常に多くの気体運動論的変数（これらが根元事象を定義する）の総和として表わされるものであるから，巨視的変数の運動に関してはどこかで中心極限定理が使えるはずであり，ゆらぎに関してはガウス過程を基調におくことができるというものであった．この主張が正当化されるのは，保存的変数を用いた理論の場合に限られる．つまり，この場合に限って，バランス方程式に「湧出項」が存在しないからわれわれは分子論にまで立ち入ることなしに理論を展開できるのである（3-5節，参照）．一方，高橋理論は非保存的物理量に対しても保存量の場合と同様に適用できるところに特徴があった．

4-4節　経路積分の方法

4-4-1　熱力学のブラウン運動論

オンサガーの不可逆過程論を分子論的に基礎づける課題に向かう前に，ブラウン運動論との関係を調べておかなければならない．この方法論が，橋爪夏樹（1951）が最初に選んだ方法であった．すなわち，熱力学の階層と原子分子の力学的階層の間に何層かの自立的階層の存在を前提にする方法論であり，今日から見て大変に先駆的な方法論であったといえる．この方法は，微視的階層の理論から巨視的階層の理論が，あたかも自動的に演繹され「微視的理論こそが本物である」とする科学観と対照的である．

3-3節で用いたオンサガーの「エネルギー散逸最小の原理」は，確率過程論的意味を有することをオンサガーは指摘していた．いま，熱力学的状態が変数の組 $\{\alpha_i'\,;\,i=1,2,\cdots,f\}$ で指定されたとして，Δt 秒後に $\{\alpha_i''\,;\,i=1,2,\cdots,f\}$ で指定される状態に遷移する確率は

$$\Psi[\alpha',\Delta t\,;\,\alpha'']=C\exp\left[\frac{a}{2}\left\{-S[\alpha']+S[\alpha'']-\frac{\Phi[\Delta\alpha\,;\,\Delta\alpha]}{\Delta t}\right\}\right], \tag{4.20}$$

$$\Phi[\Delta\alpha\,;\,\Delta\alpha]\equiv\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{f}R_{ij}\Delta\alpha_i\Delta\alpha_j \quad (\Delta\alpha_i\equiv\alpha_i''-\alpha_i') \tag{4.21}$$

で与えられる．定数 C は規格化定数であり，a の決定方法についてはすぐ後で述べることにする．

ここで，エントロピーに関して，

$$S[\alpha'']=S[\alpha']+\sum_{i=1}^{f}\frac{\partial S}{\partial\alpha_i}\Delta\alpha_i+O(\Delta t^2)$$

であることを利用して，遷移確率を書き直すと

$$\Psi[\alpha',\Delta t\,;\alpha'']$$

$$=C\exp\left[-a\sum_{ij}^{f}\frac{R_{ij}}{4k\Delta t}\left(\Delta\alpha_i-\Delta t\sum_{l=1}^{f}L_{il}\frac{\partial S}{\partial\alpha'_l}\right)\left(\Delta\alpha_j-\Delta t\sum_{m=1}^{f}L_{im}\frac{\partial S}{\partial\alpha'_m}\right)\right] \quad (4.22)$$

が得られる．このようにして導入された統計集団は，オンサガー・アンサンブルと呼ばれる．行列 $L=(L_{ij})$ は行列 $R=(R_{ij})$ の逆行列である．この結果を利用すると α を固定したときの平均値として

$$\langle\Delta\alpha_i\rangle_{\alpha'}=\sum_{l=1}^{f}L_{il}\frac{\partial S}{\partial\alpha_l}\Delta t \quad (4.23)$$

$$\langle\Delta\alpha_i\Delta\alpha_j\rangle_{\alpha'}=\frac{2k}{a}L_{ij}\Delta t \quad (4.24\text{a})$$

が得られる．

次に，分布関数 $W[\alpha'\,;t]$ は，マルコフ過程であるから

$$W[\alpha'\,;t+\Delta t]=\int W[\alpha'-\Delta\alpha'\,;t]\Psi[\alpha'-\Delta\alpha',\Delta t\,;\alpha']d(\Delta\alpha') \quad (4.25)$$

を満たすと仮定される．この式からは，フォッカー-プランク方程式

$$\frac{\partial W[\alpha'\,;t]}{\partial t}=-\sum_{i=1}^{f}\frac{\partial}{\partial\alpha'_i}\left\{\left\langle\frac{d\alpha'_i}{dt}\right\rangle_{\alpha'}W-\sum_{j=1}^{f}\frac{\partial}{\partial\alpha'_j}\left[\frac{k}{a}L_{ij}W\right]\right\} \quad (4.26)$$

を導くことができる．あるいは，論理展開を逆にして，方程式（4.26）の解を経路積分法で求めると，それは（4.22）式であることを示すことができる．

（4.24a）式は

$$\langle\alpha''_i\alpha''_j\rangle_{\alpha'}+\alpha'_j\alpha'_j-\alpha'_i\langle\alpha''_j\rangle-\alpha'_j\langle\alpha''_i\rangle_{\alpha'}=\frac{2k}{a}L_{ij}\Delta t \quad (4.24\text{b})$$

と書き直すことができる．この結果を分布関数 $W[\alpha'\,;t]$ による平均値と見なすと

$$\langle\alpha_i(t+\Delta t)\alpha_j(t+\Delta t)\rangle_W+\langle\alpha_i(t)\alpha_j(t)\rangle_W$$
$$-\langle\alpha_i(t)\alpha_j(t+\Delta t)\rangle_W-\langle\alpha_i(t+\Delta t)\alpha_j(t)\rangle_W=\frac{2k}{a}L_{ij}\Delta t$$

が得られる．「老いた系」では

$$\langle\alpha_i(t+\Delta t)\alpha_j(t+\Delta t)\rangle_W=\langle\alpha_i(t)\alpha_j(t)\rangle_W\equiv A_{ij}(0)$$

あり，微視的可逆性を利用すると

$$\langle\alpha_i(t)\alpha_j(t+\Delta t)\rangle_W=\langle\alpha_i(t+\Delta t)\alpha_j(t)\rangle_W\equiv A_{ij}(\Delta t)$$

が主張できる．したがって，次の結論を得る：

$$A_{ij}(\Delta t)=A_{ij}(0)-\frac{k}{a}L_{ij}\Delta t. \tag{4.27}$$

この結果が，オンサガーの原著第2論文の（4.7）式と一致するためには，$a=1$ とおかなければならない．これが，（4.22）式に因子1/2が必要な理由である．（4.23）式から（4.27）式までは，オンサガーの論文の過ちを指摘した橋爪夏樹の方法である．歴史的な事柄であるから，この部分を彼の原論文から再現した．彼は，チャンドラセカールのブラウン運動論の結果とも対比しながらこの因子の役割を確かめている．以上の考察は，純粋に不可逆過程のみが進行する場合であるから，準静的（あるいは可逆）過程が含まれている場合にはその部分は差し引いて扱わなければならない．

橋爪夏樹は，ブラウン運動理論の拡張も行った．確率論的運動方程式は

$$\frac{d\alpha_i}{dt}=\sum_{j=1}^{f}L_{ij}\frac{\partial S[\alpha]}{\partial\alpha_j}+R_i(t) \tag{4.28}$$

である．これが，線形の現象論的関係式のブラウン運動化，すなわち，熱力学のブラウン運動化である．$R_i(t)$ は，ランダム力で，次の条件によって統計的性質は決定されると考えてよい：

$$\langle R_i(t)\rangle_{\alpha'}=0, \tag{4.29a}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle R_i(t)R_j(t+s)\rangle_{\alpha'}ds=2kL_{ij}. \tag{4.29b}$$

分布関数は

$$\Psi=C\exp\left[-\sum_{i,j=1}^{f}\frac{R_{ij}}{4k\Delta t}B_i(\Delta t)B_j(\Delta t)\right], \tag{4.30a}$$

$$B_i(\Delta t)\equiv\int_t^{t+\Delta t}R_i(\xi)d\xi \tag{4.30b}$$

である．（4.29b）式は，ナイキストの定理に当たる．

4-4-2　経路積分の方法

一般に不可逆過程の確率論において，ボルツマンの原理による確率や高次の

条件つき確率の全体を対象にする必要があるが，橋爪夏樹はこれを経路の確率を通して直観的に捉える方法を提案した．

（4.22）式を利用して，経路積分表式を求めることを考える．（4.22）式は，Δt が適当な大きさなら次の式と同等である：

$$\Psi[\alpha', t\,;\alpha'', t+\Delta t]=N[\alpha, \Delta t]\exp\left[\frac{1}{2k}\int_t^{t+\Delta t} I[\alpha\,;\dot{\alpha}]dt\right], \qquad (4.31)$$

$$I[\alpha\,;\dot{\alpha}]\equiv\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\mathrm{irr}}-\{\Phi[\dot{\alpha}\,;\dot{\alpha}]+\Phi^{-1}[X\,;X]\}. \qquad (4.32)$$

$N[\alpha', \Delta t]$ は，規格化定数であり，$\Phi[\alpha\,;\dot{\alpha}]$ と $\Phi^{-1}[X\,;X]$ は散逸関数である：

$$\Phi[\dot{\alpha}\,;\dot{\alpha}]=\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{f} R_{ij}\dot{\alpha}_i\cdot\dot{\alpha}_j, \quad \Phi^{-1}[X\,;X]=\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{f} L_{ij}X_i\cdot X_j.$$

定常ガウス過程の場合，折れ線で近似した経路に対して，（4.31）式において $\Delta t\longrightarrow 0$ の極限をとり，

$$\Psi[\alpha', t'\,;\alpha'', t'']=\int N[\alpha]\exp\left[\frac{1}{2k}\int_{t'}^{t''} I[\alpha\,;\dot{\alpha}]dt\right]d(\mathrm{path}) \qquad (4.33)$$

なる表現が得られる．$I[\alpha\,;\dot{\alpha}]$ は，オンサガー–マクラップ–橋爪（OMH）関数と呼ばれる．この関数は古典力学のラグランジュの関数と本質において異なり，時間反転に関して対称でない．

孤立系では $(dS/dt)_{\mathrm{irr}}=dS/dt$ であるから（4.33）式からゆらぎの確率分布

$$W[\alpha(t)\,;t'\leq t\leq t'']=C\exp\left[\frac{1}{2k}\left\{S[\alpha']+S[\alpha'']-\int_{t'}^{t''}(\Phi+\Phi^{-1})dt\right\}\right]$$

が得られる．これは，条件つき確率の公式である．系が熱平衡状態にある場合には

$$W[\alpha(t)]=C\exp\left[-\frac{1}{2k}\int_{-\infty}^{\infty}\left(\Phi[\dot{\alpha}\,;\dot{\alpha}]+\Phi^{-1}\left[\frac{\partial S}{\partial\alpha}\,;\frac{\partial S}{\partial\alpha}\right]\right)dt\right] \qquad (4.34)$$

と書かれる．これらは，（4.2b）式および（4.4b）式の一般化と考えられている．

橋爪論文は，理論物理京都会議で発表された．後年，橋爪は「当時このようなことに誰も気づいていないと思っていた」と語っている．これに対する出席者の中の二人の反応について記しておこう．一人は，プリゴジンである．

・プリゴジン：熱力学と解析を結びつけることに成功した橋爪氏に「おめで

とう」といいたい．その上で，1点だけ質問したい．あなたの理論にはボルツマン方程式の緩和時間とランダム力の時間相関からの特性時間という2つの時間スケールが含まれていた．前者の方が，後者よりも長いと仮定されましたね．しかし，一般には2つは同じオーダーであるように思いますが，この点いかがですか．

・橋爪：時間スケールに関しては，プリゴジン氏の意見に同意します．しかし，私の理論でナイキスト方程式を導こうとすると，ボルツマン方程式の時間スケールの方が長いと仮定する必要があります．もし，2つが同じオーダーならベーカ-ヘラー理論が得られるはずです．

もう一人は，オンサガーである．彼は，ゆらぎの時系列に対する確率論を2年前にマクラップと共同で発表していた（Phys. Rev. 91 (1953), 1505)．彼は，コルモゴロフの「スラローム・ゲート」を利用していた．関数空間での分布関数は，汎関数であり，加法的集合関数である．平均の緩和過程が線形微分方程式で書けているならば，いつでも関数空間表現が得られることを彼は強調した．

(4.32) 式で定義されたOMH関数を最も簡単な減衰振動子に適用してみよう：

$$I[x\,;\,\dot{x}]=\frac{1}{4D}(\dot{x}+\gamma x)^2 \quad (D,\,\gamma\geq 0). \tag{a}$$

ここで解析力学にもどって，ラグランジュの関数が上の式で定義された力学を考えるとすると，オイラー-ラグランジュ方程式は

$$\frac{d^2x}{dt^2}=\gamma^2 x \tag{b}$$

ということになる．この方程式の一般解はエントロピーを増大させる解 $e^{-\gamma t}$ とエントロピーを減少させる解 $e^{+\gamma t}$ の線形結合で与えられる．一方，(4.33) 式はある経路が与えられたときの確率を与えるのみである．すなわち，決定論的方程式（b）は，この確率を求めるときに必要な情報をわれわれに与えてくれるのである．いま，時刻 t_1 で最も確からしい経路を経由してきたとし，その後の時刻でも同じように最も確からしい経路をたどることを要請するとそれは $\delta I[x\,;\,\dot{x}]=0$ を満たしているとしなければならない．このときエントロピー生成は，

$$\frac{dS}{dt}=2\Phi[\dot{x}\,;\,\dot{x}]=\frac{1}{D}\dot{x}^2 \qquad \text{(c)}$$

に等しい．最も確かな回帰経路は，古典力学の軌道に該当する．もっと詳しく見れば，不可逆過程の現象論的式は「回帰」(すなわち，減衰）と「反回帰」の両方を確率的に共存させている所に現象の本質が潜んでいるのであるけれども，その原理は古典力学の変分原理と変わらないのである．ここでは，ゆらぎの回帰過程は微視的力学によって支配されているのではないことを強調しておく．この意味でオンサガーの統計集団はギブスやボルツマンのそれとは異なる概念なのである．

橋爪夏樹はこのことを次のようにまとめている：「このようにして，不可逆過程の熱力学から出発し，熱揺動を考慮することによって，力学の可逆性とも，第２法則の統計力学的解釈とも矛盾しない理論を得た．しかし理論を建てた筋道をたどって見ると，輸送係数が与えられたものとして入っていることからも分かるように，途中では力学を直接には考慮していない．可逆性はどこから入ってきたのだろうか．それは２つの点で入っている：第１に相反定理，第２にエネルギー散逸と揺動力の結合．両者ともに微視的可逆性の原理に由来する．(中略）後者は巨視的エネルギーと微視的エネルギーとの相互転換の可逆性の形で，この原理を表わしている．巨視的エネルギーは散逸されて熱エネルギーに転じ，熱エネルギーは熱揺動を通じて集中し，巨視的エネルギーに変わりうる（これが常識的には珍しく感じられる理由は，ボルツマン定数の小さいことによる)．第２法則の統計的解釈の裏にはこれら２つの法則がひそんでいるのであった.」

4-4-3　ランジュバン方程式

経路積分法の内容は，平衡状態近傍の不可逆過程は示量変数の時間に関する１階の線形斉次微分方程式によって記述され，示量変数の熱ゆらぎはこの方程式にランダム力を付け加えたランジュバン方程式によって解析されるということである．ランダム力のゆらぎは，インピーダンス（電気抵抗など）の複素関数的性質に反映する．インピーダンスの関数形は，ランジュバン方程式から求められるが，それらは一般化されたナイキストの定理を満たすものに制限され

る．

堀 淳一（1954, 56）は，橋爪やオンサガーの見方を逆転して，熱力学的インピーダンスの関数形からナイキストの定理を介してランジュバン方程式が導出できることを示した．堀は，「このことは，殆ど自明なこととも考えられるが，一応報告しておいて無駄ではないと思う」と控えめに語っている．しかし，第6章で論じる線形応答理論の展開によって，アドミッタンスやインピーダンスが2時間グリーン関数で表現されることになるが，2時間グリーン関数を求める計算法には近似法などの課題がつきまとった．そこで現象論的式（たとえば，流体力学の基礎方程式）にゆらぎを導入し，それらの解析から逆に巨視的グリーン関数を求める方法が60年代後半に開発された．これは堀の方法の拡張である．堀は熱力学的インピーダンスのとり得る関数形の一般論も展開している．このような解析法は揺動散逸定理によってその正しさが保証されていることををいちはやく主張していた点に堀の理論の先駆性があった（6-4節も参照されたい）．

80年代に入って，橋爪夏樹（1986）と彼のグループはファインマンの経路積分法を用いて熱浴に接した系のランジュバン方程式を導出した．彼らは，全系のユニタリー時間発展演算子に熱浴系の情報を縮約する部分トレース演算を施し，遷移確率の表現を導いていく．遷移確率には，ファインマン-ヴァーノンの影響汎関数が現われることが彼らの理論の特徴である．

ブラウン運動論の場合と異なり，密度行列の量子力学的効果を扱わなければならないから，積分経路は2本導入された．2本の経路の平均路が，ブラウン運動論の経路積分を定義するものであることが分かった．橋爪はこの方法によってはじめて第一原理からランジュバン方程式が導かれたと主張した．この方法で導かれたランジュバン方程式は，ランダム力の他に加速度の項を含むことが知られている．ランダム力の分布は，非マルコフ的になることが分かった．このことは新たに時間の粗視化の操作を伴わない限りマルコフ過程化ができないことを示している．これは時間スケールの問題に属する（この章の7-1項を参照せよ）．また，2本の経路の出現は，6-6節の量子力学的変分原理にも関係が深い．

4-5節　熱平衡にある開いた系の遷移確率

熱浴に接した系へオンサガー理論を拡張する試みは，ランダウ-リフシッツによって開始された（この章の第1節参照）．これと異なる視点から佐藤洋(1952)は，熱平衡にある開いた系の遷移確率を求めている．「老いた系」の理論を開いた系に拡張するに当たって，ゆらぎの運動はマルコフ過程であるとする．

熱の出入りがある平衡状態がエネルギー E の状態にある確率はカノニカル分布

$$W_1(E)=\frac{1}{Z(T_0)}e^{-E/kT_0}\,\Omega(E)\quad\left(Z(T_0)=\int e^{-E/kT_0}\,dE\right)\tag{4.35}$$

で与えられる．T_0 は熱浴の温度である．系の温度を T とする．いま，熱浴から熱の供給を受け系のエネルギーが変化したとすると

$$\frac{dE}{dt}=-\kappa_0(T-T_0)\tag{4.36a}$$

とおくことができる．佐藤は κ_0 を外部熱伝導係数と呼んだ．系の比熱を $C(T_0)$ とおくとこの式から

$$\frac{dE}{dt}=-\gamma(E-E_0)\quad\left(\gamma=\frac{\kappa_0}{C(T_0)}\right)\tag{4.36b}$$

と書ける．E_0 は温度が T_0 の系の平均エネルギーである．したがって，

$$\frac{d\varepsilon}{dt}=-\gamma\varepsilon\quad(\varepsilon=E-E_0)\tag{4.36c}$$

がエネルギーゆらぎの平均値の減衰方程式である．

エネルギーが ε_0 の状態が τ 秒後に ε の状態に遷移する確率を $P[\varepsilon_0|\varepsilon,\tau]$ と書くことにする．(4.36c) 式を解いて

$$\overline{\varDelta\varepsilon}\equiv\int\varDelta\varepsilon P[\varepsilon_0|\varepsilon,\tau]d\varepsilon=-\tau\gamma\varepsilon_0\tag{4.37a}$$

が得られる．2次のモーメントは

$$\begin{aligned}\overline{(\varDelta\varepsilon)^2}&=\langle\overline{(\varDelta\varepsilon)^2}\rangle=\langle\overline{(\varepsilon(t+\tau)-\varepsilon(t))^2}\rangle\\&=2\tau\gamma\langle\varepsilon^2\rangle\end{aligned}\tag{4.37b}$$

となる．ただし，

$$\langle F\rangle=\int FW_1(\varepsilon_0)d\varepsilon_0 \tag{4.37c}$$

である．したがって，次の結果が得られる：

$$A(\varepsilon_0)=\lim_{\tau\to 0}\frac{\overline{\Delta\varepsilon}}{\tau}=-\gamma\varepsilon_0,\quad D=\lim_{\tau\to 0}\frac{\overline{(\Delta\varepsilon)^2}}{\tau}=2\gamma\langle\varepsilon^2\rangle. \tag{4.38}$$

このことを利用するとフォッカー-プランク方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}P[\varepsilon_0|\varepsilon,t]=-\frac{\partial}{\partial\varepsilon}(A(\varepsilon)P[\varepsilon_0|\varepsilon,t])+\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial\varepsilon^2}(DP[\varepsilon_0|\varepsilon,t]) \tag{4.39}$$

で与えられる．初期条件を，$P[\varepsilon_0|\varepsilon,t=0]=\delta(\varepsilon-\varepsilon_0)$ としたときこの方程式の解は

$$P[\varepsilon_0|\varepsilon,t]=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\exp\left[\frac{(\varepsilon-\bar{\varepsilon}^t)^2}{2\sigma^2(t)}\right], \tag{4.40}$$

$$\bar{\varepsilon}^t=\varepsilon_0e^{-\gamma t},\quad \sigma^2(t)=\langle\varepsilon^2\rangle(1-e^{-2\gamma t}). \tag{4.41}$$

この解は，詳細釣合の条件を満たしている：

$$W_1(\varepsilon_0)P[\varepsilon_0|\varepsilon,t]=W_1(\varepsilon)[\varepsilon|\varepsilon_0,t]. \tag{4.42}$$

また，$t=\Delta t$ の場合は

$$P[\varepsilon_0|\varepsilon,\Delta t]\cong\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\left(\frac{W_1(\varepsilon)}{W_1(\varepsilon_0)}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{4\gamma\langle\varepsilon^2\rangle\Delta t}\right] \tag{4.43}$$

となっていることが確かめられる．エントロピーを $S=k\log W$ と定義するとこの結果は

$$k\log P[\varepsilon_0|\varepsilon,\Delta t]=\frac{1}{2}\left\{S(\varepsilon)+S(\varepsilon_0)-\frac{k(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{4\gamma\langle\varepsilon^2\rangle\Delta t}\right\}+(\text{定数})$$

であり，これは (4.20) 式と基本的に同じである．

4-6節　熱浴に接した系における分布関数のゆらぎ

前節の結果は，熱浴に接した系の場合と孤立系の場合の遷移確率の形式は同じであることを証明している．橋爪夏樹 (1953) は，同様の手法を固体電子論に適用し，電子分布関数のゆらぎの性質を論じた．

1粒子分布関数を $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)$ とする．系のエントロピーと内部エネルギーは，

$$S(\boldsymbol{r}, t)=-k\int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}\,;\,t)(\log f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}\,;\,t)-1)d^3\boldsymbol{p}, \tag{4.44}$$

$$U(\boldsymbol{r}, t)=\int\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}\,;\,t)d^3\boldsymbol{p} \tag{4.45}$$

で与えられ，粒子数密度は

$$N(\boldsymbol{r}, t)=\int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}\,;\,t)d^3\boldsymbol{p} \tag{4.46}$$

である．分布関数が $f \longrightarrow f+\varDelta f$ に変化したことに対応する最小仕事は，ランダウ-リフシッツ理論から

$$\varDelta\Omega=\int\left\{\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m}-\mu(\boldsymbol{r})+kT(\boldsymbol{r})\log f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}\,;\,t)\right\}\varDelta f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}\,;\,t)d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p} \tag{4.47}$$

であることが分かる．$\mu(\boldsymbol{r})$ は，化学ポテンシャルであり，親和力は

$$A(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})\equiv-\frac{\partial\varDelta\Omega}{\partial\varDelta f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})}=-kT\log f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})+\mu(\boldsymbol{r})-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} \tag{4.48a}$$

で与えられる．局所平衡分布を用いると

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})=f_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})\exp\left[-\frac{w(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})}{T(\boldsymbol{r})}\right], \tag{4.49a}$$

$$f_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})=Z_{\mathrm{loc}}^{-1}\exp\left[\frac{\mu(\boldsymbol{r})-\boldsymbol{p}^2/2m}{T(\boldsymbol{r})}\right] \tag{4.49b}$$

と書けるから

$$A(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})w(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})\cong\frac{kT(\boldsymbol{r})}{f_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})}\{f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})-f_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})\} \tag{4.48b}$$

が得られる．(4.49b) 式の Z_{loc} は規格化定数である．

線形の現象論的関係の形式は，ボルツマン方程式

$$\left\{\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\nabla+e\left[\boldsymbol{E}+\frac{\boldsymbol{p}}{mc}\times\boldsymbol{H}\right]\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}\right\}f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})=-\frac{f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})-f_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})}{\tau} \tag{4.50}$$

を次のように書くことで得られる：

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})}{\partial t}=\langle v(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})\rangle_f+\int L(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}', \boldsymbol{p}')A(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{p}'). \tag{4.51}$$

ただし，

$$\langle v(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})\rangle_f=-\left\{\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\nabla+e\left[\boldsymbol{E}+\frac{\boldsymbol{p}}{mc}\times\boldsymbol{H}\right]\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}\right\}f_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}), \tag{4.52a}$$

$$L(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}\,;\,\boldsymbol{r}', \boldsymbol{p}')=\frac{f_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r}', \boldsymbol{p}')}{kT(\boldsymbol{r}')}\left\{\frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\nabla+e\left[\boldsymbol{E}+\frac{\boldsymbol{p}}{mc}\times\boldsymbol{H}\right]\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}\right\}$$

$$\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')$$
$$+\frac{1}{\tau}f_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') \tag{4.52b}$$

である．$\boldsymbol{E}$ は電場，$\boldsymbol{H}$ は磁場の強さである．(4.52b) 式の右辺の第2項は，拡散係数の表式を与える．したがって，不可逆過程を記述するボルツマン方程式を確率過程論的方程式（ランジュバン方程式）に書きかえると

$$\left\{\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\nabla+e\left[\boldsymbol{E}+\frac{\boldsymbol{p}}{mc}\times\boldsymbol{H}\right]\cdot\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{p}}\right\}f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}\,;t)$$
$$=-\frac{f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}\,;t)-f_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})}{\tau(\boldsymbol{p})}+R_t(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}). \tag{4.53}$$

ランダム力の統計的性質は

$$\langle R_t(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})\rangle=0, \tag{4.54a}$$
$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle R_t(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})R_{t+s}(\boldsymbol{r}',\boldsymbol{p}')\rangle ds=2\frac{f_{\mathrm{loc}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})}{\tau}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}') \tag{4.54b}$$

で与えられる．

1体分布関数に熱ゆらぎがとり入れられたので，電流のゆらぎは

$$\boldsymbol{J}_i(\boldsymbol{r})=\sigma\boldsymbol{E}+\boldsymbol{j}_t(\boldsymbol{r}) \tag{4.55}$$
$$\boldsymbol{j}_t(\boldsymbol{r})=e\int\frac{1}{\tau(\boldsymbol{p})}\boldsymbol{R}_t(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p} \tag{4.56}$$

によって定義される．σ は電気伝導率である．(4.54b) 式を利用するとゆらぎ電流の統計的性質は

$$\langle\boldsymbol{j}_t(\boldsymbol{r})\rangle=0, \tag{4.57a}$$
$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle\boldsymbol{j}_t^{\alpha}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{j}_{t+s}^{\beta}(\boldsymbol{r}')\rangle ds=2\sigma kT\delta_{\alpha\beta}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{4.57b}$$

これは，ナイキストの定理である．

パイエルスは，結晶内フォノンの分布関数に対するマスター方程式を摂動論的方法で導出した．佐藤洋（1953）は，パイエルスの方法を電子気体系に適用しランジュバン方程式を導いている．

橋爪理論と佐藤理論によるナイキストの定理の証明には，(4.55) 式に見られるように不可逆性の要素が2つもちこまれている．1つは，ボルツマン方程式の衝突項であり，他は分布関数のゆらぎとそららの相関である．しかし，なぜこのように2つの要素を別々に導入しなければならないかは不明瞭であった．

京都国際会議のおりに橋爪理論について，プリゴジンがこの点に疑問を投げかけたことを記しておいた．ナイキストはゆらぎ電流に対してもオームの法則は適用できると仮定してナイキストの定理を熱力学的に証明している．橋爪夏樹は，熱的に開いた系を扱っているのでボルツマン方程式のゆらぎ項は局所的な化学ポテンシャルと温度のゆらぎに起因すると考えていた．(4.57b) 式は，高橋秀俊の (4.13) 式に該当する概念である．左辺は「受け身」量であり，右辺は「能動的」量である．

4-7 節　確率過程と力学過程

時間的に経過する物理現象の中には，確率過程とみなせるものが多い．典型的な例は，媒質粒子群（N 個とする）の中で浮遊しているブラウン粒子の運動である．ブラウン粒子の位置座標を $\boldsymbol{r}(t_m)$ とするとニュートンの運動方程式は

$$\frac{d^2}{dt_m^2}\boldsymbol{r}(t_m)=\boldsymbol{F} \tag{4.58a}$$

となる．ここで媒質粒子群がブラウン粒子に及ぼす力は，個々の粒子による力 $\boldsymbol{F}_i$ の和

$$\boldsymbol{F}=\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{F}_i \tag{4.58b}$$

である．

時間変数 t_m は，媒質粒子群の運動の時間であるから，これを微視的時間と呼ぶことにする．この時間スケールでは，ブラウン粒子に媒質粒子の 1 つが衝突し，しばらくして前後独立に次の衝突が見られるであろう．しかし，われわれはこの時間スケールでの観測にはあまり興味がない．衝突と衝突の間の時間間隔よりも十分長い時間スケールでブラウン粒子の運動を観察することが多いからである．この時間スケールでの運動の特徴の 1 つは，力 $\boldsymbol{F}$ は統計的物理量として観測されることである．媒質粒子数が膨大であることから，力 $\boldsymbol{F}$ の統計的考察には中心極限定理を用いることができる．

力 $\boldsymbol{F}$ は，規則的部分とランダム力に分けて考えることができる．規則的な

部分は，ブラウン粒子の力学変数に依存する．したがって，ブラウン粒子の運動のランジュバン方程式は

$$\frac{d^2}{dt^{*2}}\boldsymbol{r}(t^*) = -\gamma\frac{d}{dt^*}\boldsymbol{r}(t^*) + \boldsymbol{R}(t^*) \tag{4.58c}$$

のように表わされる．$\boldsymbol{R}(t^*)$ はランダム力である．式で記述される確率過程は，オルンシュタイン-ウーレンベック（O-U）過程とよばれる．

4-7-1　菊地理論の応用

基礎方程式（4.58c）には減衰項が現象論的にとりこまれており，統計的理論の一貫性を欠いている．ランダム力自体も，確率過程から導かれるべき性格の物理量である．別の表現をとると次のようになる：媒質粒子群の中にブラウン粒子がおかれているとすると，ブラウン粒子が動くのは主として多数の粒子から受ける衝突のアンバランスが生じたことに起因する．つまり，ブラウン運動の時間スケールは，媒質粒子運動のスケールのものではなく，スケール変換された時間でなければならない．（4.58c）式でこの点を強調して，時間変数 t^* を用いた．

中野藤生（1964）は，菊地良一（1960）の方法を利用して，この弱点を克服する方法を提案している．ここでは，時間スケールとしては，$t_m \ll t \ll t^*$ を問題にする．N 個の系からなるアンサンブルを考える．時刻 t に状態 $|n\rangle$ にある系の分布を $P(n\,;t)$ とする．また，時刻 t に状態 $|n\rangle$ にあった系のうち，時刻 $t=t'$ に状態 $|m\rangle$ にきている数を $NP(n,t\,;m,t')$ 個とする．この定義から

$$\sum_n P(n,t) = 1, \tag{4.59a}$$

$$\sum_m P(n,t\,;m,t') = P(n,t), \quad \sum_n P(n,t\,;m,t') = P(m,t') \tag{4.59b}$$

が成り立つ．時間の Δt 秒間に状態 $|n\rangle$ から状態 $|m\rangle$ に遷移する確率を $\Delta t\ \theta(n\to m)$ とする．このような過程が起きる相対確率は

$$W[P,\theta] = \frac{N!}{\prod_{n,m} NP(n,t\,;m,t+\Delta t)!}\prod_{n,m}\tau\theta(n\to m)\prod_n\Bigl(1-\Delta t\sum_m\theta(n\to m)\Bigr). \tag{4.60}$$

系が熱浴に接しているとすると，全エントロピーは

$$S = S_s + \Sigma + S_b, \tag{4.61}$$

$$S_s = -Nk\sum_{n,m} P(n, t\,;\, m, t+\Delta t)\log P(n, t\,;\, m, t+\Delta t), \tag{4.61a}$$

$$S_b = \frac{N}{2T}\sum_{n,m}\{E(n)-E(m)\}P(N, t\,;\, m, t+\Delta t), \tag{4.61b}$$

$$\Sigma = Nk\Bigg[\sum_{n,m} P(n, t\,;\, m, t+\Delta t)\log[\Delta t\theta(n\to m)] + \sum_n P(n, t\,;\, m, t+\Delta t)\Big(1-\Delta t\sum_{m\neq n}\theta(n\to m)\Big)\Bigg]. \tag{4.61c}$$

$E(n)$ は状態 $|n\rangle$ のエネルギーである．条件（4.59b）の下で，エントロピーを最大にする分布関数を求めると

$$P(n, t\,;\, m, t+\Delta t) = \Delta t\theta(n\to m)P(n, t)\exp\left\{\frac{E(n)-E(m)}{2kT}\right\} \tag{4.62}$$

となる．したがって，確率方程式は

$$\frac{d}{dt}P(n, t) = \sum_m\left\{\theta(m\to n)\exp\left[\frac{E(m)-E(n)}{kT}\right]P(m, t) - \theta(n\to m)\exp\left[\frac{E(n)-E(m)}{kT}\right]P(n, t)\right\} \tag{4.63}$$

で与えられることが分かる．微視的可逆性から

$$\theta(n\to m) = \lambda^2\tilde{\theta}(n\to m) = \theta(m\to n), \tag{4.64a}$$

$$\tilde{\theta}(n\to m) = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle n|T|m\rangle|^2\delta(E_n - E_m) \tag{4.64b}$$

が成り立っている．$\lambda\langle n|T|m\rangle$ は遷移行列，因子 λ は，相互作用の強さに関するパラメータである．この方法は，1-3節の「広義の準静的過程」の概念を過渡現象に適用した代表例である．

以上の結果をブラウン運動の記述に利用するには，状態を指定する量子数を運動量 p（簡単のため1次元で考える）と読み替えればよい．十分希薄なランダム媒質中へ1個の質点が飛来するときの力学的方程式が

$$\frac{dp}{dt} = \lambda F(t) \quad (\lambda\to 0) \tag{4.65}$$

で与えられるとしよう．右辺の量が「ランダム力」である．この運動方程式に従う粒子の運動量分布関数を $f(p\,;\,t)$ とするとリウヴィル方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \lambda F(t)\frac{\partial f}{\partial p} = 0 \tag{4.66}$$

で与えられる．この方程式から

$$
\begin{aligned}
f(p\,;t+\varDelta t)-f(p\,;t)&=-\lambda\int_0^{\varDelta t}F(t+s)\frac{\partial}{\partial p}f(p\,;t+s)ds\\
&\cong-\lambda\int_0^{\varDelta t}F(t+s)\frac{\partial}{\partial p}f(p\,;t)ds\\
&\quad+\int_0^{\varDelta t}d(\lambda^2 s)\int_0^s ds'F(t+s)F(t+s')\frac{\partial^2}{\partial p^2}f(p\,;t)\\
&\cong-\lambda\int_0^{\varDelta t}F(t+s)\frac{\partial}{\partial p}f(p\,;t)ds\\
&\quad+\int_0^{\lambda^{-2}\varDelta\tau}ds\int_0^s ds'F(t+s)F(t+s')\frac{\partial^2}{\partial p^2}f(p\,;t)
\end{aligned}
$$

が得られる（$\varDelta\tau=\lambda^2\varDelta t$）．ランダム力の確率過程が定常であると仮定し，そのことによる平均をとると

$$f(p\,;t+\varDelta t)-f(p\,;t)\cong q\lambda^2\varDelta t\frac{\partial^2}{\partial p^2}f(p\,;t), \tag{4.67a}$$

$$q=\int_0^\infty\langle F(s)F(0)\rangle_R ds\quad(\lambda\longrightarrow 0) \tag{4.68}$$

となることが分かる．したがって，$f(p,t)=\delta(p-p_0)$ とおくことによって

$$f(p\,;t+\varDelta t)\cong\delta(p-p_0)+q\lambda^2\varDelta t\frac{\partial^2}{\partial p^2}\delta(p-p_0). \tag{4.67b}$$

この結果から，遷移確率が

$$\theta(p_0\longrightarrow p)=q\lambda^2\frac{\partial^2}{\partial p^2}\delta(p-p_0) \tag{4.69}$$

で与えられることが分かる．

(4.63) 式にこの結果を代入すると

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial\lambda^2 t}P(p\,;t)&=q\int\Big[P(p'\,;t)\exp\Big[\frac{E(p')-E(p)}{2kT}\Big]\frac{\partial^2}{\partial p^2}\delta(p'-p)\\
&\qquad-P(p\,;t)\exp\Big[-\frac{E(p')-E(p)}{2kT}\Big]\frac{\partial^2}{\partial p'^2}\delta(p'-p)\Big]d_1p'\\
&=q\Big[\frac{\partial^2}{\partial p'^2}\Big\{P(p'\,;t)\exp\Big[\frac{E(p')-E(p)}{2kT}\Big]\\
&\qquad-P(p\,;t)\exp\Big[-\frac{E(p')-E(p)}{2kT}\Big]\Big\}\Big]_{p'=p}
\end{aligned} \tag{4.70}
$$

ここでエネルギーを $E(p)=\dfrac{p^2}{2m}$ とおいてみると，

$$\frac{\partial}{\partial \tau}P(p\,;\tau)=\gamma\frac{\partial}{\partial p}[pP(p\,;\tau)]+q\frac{\partial^2}{\partial p^2}P(p\,;\tau), \tag{4.71}$$

$$\gamma=\frac{mq}{kT} \tag{4.72}$$

が得られる．ここで時間 τ は，スケール変換された時間 $(\tau=\lambda^2 t)$ である．(4.71) 式がフォッカー-プランク方程式である．(4.72) 式はアプリオリに仮定するのではなく必然的な結果として導出できたのである．

4-7-2　ブラウン運動，量子力学，統計力学の類似性

斎藤信彦と並木美喜雄 (1954) は，量子力学との類似性を利用してブラウン運動論を展開した．彼らは，類似性を表 2 のようにまとめている．

アインシュタインの拡散方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}W=D\nabla^2 W \tag{4.73}$$

であるから，$D \longleftrightarrow (\hbar/2m)i$ と対比するとこの方程式は自由粒子のシュレーディンガー方程式と同じ形式になる．ブラウン運動を定常マルコフ過程とみなすとコルモゴロフ-チャップマン方程式は

$$W[\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1]=\int W[\boldsymbol{r}_2, t_3]\,W[\boldsymbol{r}_3, t_3|\boldsymbol{r}_1, t_1]d\boldsymbol{r}_3 \tag{4.74}$$

である．ただし，$W[\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1]$ は時刻 t_1 に $\boldsymbol{r}_1$ にあったブラウン粒子が時刻 t_2 に $\boldsymbol{r}_2$ に存在する確率である．一方，量子力学的波動関数は伝播関数を用いて

$$\Psi(\boldsymbol{r}_2, t_2)=\int K[\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1]\,\Psi(\boldsymbol{r}_1, t_1)d\boldsymbol{r}_1 \tag{4.75}$$

のように表わすことができる．伝播関数 $K[\cdot\cdot]$ は (4.73) 式と同じ形式の方程式を満たす：

$$K[\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1]=\int K[\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_3, t_3]K[\boldsymbol{r}_3, t_3|\boldsymbol{r}_1, t_1]d\boldsymbol{r}_3. \tag{4.76}$$

遷移確率 W の方程式は，一定の条件下でフォッカー-プランク方程式になることが知られている．すなわち，シュレーディンガー方程式にはフォッカー-プランク方程式が対応するのである．グリーン関数 K は，ファインマン積分核として知られている．遷移確率は

	ブラウン運動	量子力学	量子統計力学
基礎関係	遷移確率 W	伝播関係 K	密度行列 ρ
コルモゴロフ-チャプマン方程式	注を参照 (a)	(b)	(c)
基礎方程式	フォッカー-プランク方程式	シュレーディンガー方程式	ブロッホ方程式
基礎関係表示	緩和方程式	$K=\Sigma\phi_n e^{-iE nt/t}\phi_n^*$	$\rho=\Sigma\phi_n e^{-\beta E_n}\phi_n^*$
時間スケール	$t/2mD$	it/h	$\beta=\beta'/k(\beta'=1/T)$
確率過程	ウィナー積分	ファインマン積分	ファインマン積分
不確定性関係	$\langle\Delta p\rangle\cdot\langle\Delta q\rangle\sim 2mD$	$\langle\Delta p\rangle\cdot\langle\Delta q\rangle\sim h$	
動力学表示	オルンシュタイン-ウーレンベック過程（ランジュバン方程式）	?	

注：

(a)　$W(r_2, t_2|r_1, t_1)=\int W(r_2, t_2|r_3, t_3)\,W(r_3, t_3|r_1, t_1)\,d^3r_3 \quad (t_2>t_3>t_1)$

(b)　$K(r_2, t_2|r_1, t_1)=\int W(r_2, t_2|r_3, t_3)\,K(r_3, t_3|r_1, t_1)\,d^3r_3$

(c)　$\rho(r_2, \beta_2'|r_1, \beta_1')=\int\rho(r_2, \beta_2'|r_3, \beta_3')\,\rho(r_3, \beta_3'|r_1, \beta_1')\,d^3r_3 \quad (\beta_2'>\beta_1'=1/T)$

表 2　類似性の対比（斎藤-並木論文，文献10）

$$W[\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1,t_1]=(4\pi Dt)^{-3/2}\exp\left[-\frac{(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)^2}{4Dt}\right] \tag{4.77}$$

である．これはウィーナー積分

$$W[\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1]=N\iint\exp\left[-\frac{1}{4D}\int_{t_1}^{t_2}\left(\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right)^2 d(\text{path})\right] \tag{4.78}$$

と同等である．

一方，ファインマン経路積分の表現は

$$K[\boldsymbol{r}_2, t_2|\boldsymbol{r}_1, t_1]=N\iint e^{iI/\hbar}\,d(\text{path}), \tag{4.79a}$$

$$I=\int_{t_1}^{t_2} L(\boldsymbol{r}, \dot{\boldsymbol{r}}\,;t)dt \tag{4.79b}$$

で与えられる．$L(\boldsymbol{r}, \dot{\boldsymbol{r}}\,;t)$ は力学系のラグランジアンである．(4.78) 式と (4.79a) 式は，橋爪の表式 (4.33) と同じ形である．また，波動関数には分布関数 $W[\alpha\,;t]$ が対応する．これら 2 つは物理的状態概念として統一的に捉えられる．

このようにして，ブラウン運動のフォッカー-プランク方程式は，シュレーディンガー方程式との形式的類似性から演繹されるのである．このような形式的類似性は，熱力学的階層の原理は動力学的階層の原理が古典力学的であるか量子力学的であるかということに無関係であることを示していると解釈される．

4-7-3　相反定理とブラウン運動論

相反定理の証明には 2 つの方法論がある．1 つは第 3 節で行った統計力学に基礎を求める方法であり，もう 1 つはゆらぎの平均的運動は現象論的法則と同じである（ゆらぎの平均回帰の仮定）という立場からの理論である．後者の立場は，不可逆過程を熱平衡状態における巨視的なゆらぎの回帰過程と見なす考え方である．

(4.58c) 式における時間スケールよりもさらに粗いスケールで現象を観測すると，ブラウン粒子の加速度は見えなくなり，基礎方程式は

$$\gamma\frac{d}{d\hat{t}}\boldsymbol{r}(\hat{t})=\boldsymbol{R}(\hat{t}) \tag{4.80}$$

となる．この式の右辺の力は，規則的部分とランダム力に分解される．一般に，規則的部分には熱力学的力が対応する．このような確率過程はウィーナー過程と呼ばれる．斎藤信彦 (1956) は，前項に示したブラウン運動論の立場から相反定理が証明できることを示した．斎藤理論は，線形の現象論的方程式にランダム力を加える．それらに対してガウス分布を仮定するところは，オンサガー-マクラップ理論 (1953) に類似した方法論である．

エネルギー一定の系を考える．ゆらぎがあるときのエントロピーは

$$S=S_{\mathrm{eq}}-\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{f}s_{ij}\alpha_i\alpha_j \quad (s_{ij}=s_{ij}) \tag{4.81}$$

である．線形の現象論的法則のブラウン運動論ではこれを

$$\sum_{j=1}^{f} R_{ij}\dot{\alpha}_j = X_i + \xi_i \tag{4.81a}$$

のように表わす．ただし，ランダム力の統計的性質は

$$\langle \xi \rangle = 0, \quad \langle \xi_i(t)\xi_i(t+\tau)\rangle = b_{ij}\delta(\tau) \quad (b_{ij}=b_{ji}) \tag{4.81b}$$

であると要請する．行列 b が対称行列であることを仮定した．

いま，

$$B_i(t\,;\varDelta t) = \int_t^{t+\varDelta t} \xi_i(s)ds \cong \xi_i(t)\varDelta t \tag{4.82}$$

を定義すると

$$\langle B_i(t\,;\varDelta t)B_j(t\,;\varDelta t)\rangle \equiv b_{ij}\varDelta t \tag{4.83}$$

であるから，ランダム力のガウス過程の分布は

$$P[\xi_1, \cdots, \xi_f] = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^f \|b\|}} \exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{f} a_{ij}\xi_i\xi_j\right] \tag{4.84}$$

で与えられる．行列 a は行列 b の逆行列であり，$\|b\|$ は行列 b の行列式である．(4.82) 式は，今の場合に必要な時間スケールの変換である．

(4.78), (4.79) 式から (4.84) 式から決定される経路積分の表式から，この問題の「ラグランジアン」は

$$L = \frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{f} a_{kl}\left(\sum_{j=1}^{f} R_{kj}\dot{\alpha}_j - X_j\right)\left(\sum_{i=1}^{f} R_{li}\dot{\alpha}_i - X_i\right) \tag{4.85}$$

である．共役「運動量」は

$$\pi_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{\alpha}_i} = \sum_{j=1}^{f} (aR)_{ji}\left(\sum_{k=1}^{f} R_{jk}\dot{\alpha} - X_j\right) \tag{4.86}$$

で与えられる．したがって，ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H(\pi, \alpha) &= \frac{1}{2}\sum_{k,l=1}^{f} a_{kl}\left(\sum_{j=1}^{f} R_{kj}\dot{\alpha}_j - X_k\right)\left(\sum_{i=1}^{f} R_{li}\dot{\alpha}_i + X_l\right) \\ &= \sum_{k,j=1}^{f} a_{kj}\sum_{i=1}^{f} \pi_i((aR)^{-1})_{ik}\left(\sum_{l=1}^{f} \pi_l((aR)^{-1})_{lj} + 2X_j\right) \end{aligned} \tag{4.87}$$

である．このハミルトニアンによるフォッカー-プランク方程式は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W &= H\left(-\frac{\partial}{\partial \alpha}, \alpha\right) W \\ &= -\sum_{i,j=1}^{f} (R^{-1})_{ij}\frac{\partial}{\partial \alpha_i}\left\{-\sum_{k=1}^{f} ((aR)^{-1})_{kj}\frac{\partial}{\partial \alpha_k} + 2X_j\right\} W \end{aligned} \tag{4.88}$$

で与えられることになる．これは，前項の斎藤-並木理論の 1 つの結果である．

この方程式の定常解は

$$W = C\exp\left[-\frac{1}{2k}\sum_{i,j=1}^{f} s_{ij}\alpha_i\alpha_j\right] \tag{4.89}$$

でなければならない．この式を（4.88）式に代入すると

$$\sum_{k=1}^{f} s_{ik}((aR)^{-1})_{kj} = 2ks_{ij} \tag{4.90}$$

すなわち，

$$a = \frac{1}{2k}R^{-1} = \frac{1}{2k}L \tag{4.91}$$

が得られる．

オンサガーの相反定理は，次のようにして証明される：（4.90）式から行列 s と $a\,(=b^{-1})$ は対称であるから，行列 R，したがって行列 L は対称である．

この証明法においてエントロピーの関数形が，間接的に関与している点が注目される．オンサガーの相反定理の証明には，ゆらぎの運動法則だけでなく，ゆらぎのアンサンブル（4.89）の性質が重要なのである．

4-7-4　森理論

森 肇（1965）は，1962年に提案した方法論に沿ってゆらぎ現象の本質に関する量子力学的理論を提出した．この理論は，ランダム力を含むランジュバン方程式に微視的基礎を与える理論である．

巨視的な力学変数 $A(t)$ の時間変化の一般的形式は

$$A(t) = e^{iL(t-t_0)}A(t_0), \tag{4.92a}$$

$$\frac{d}{dt}A(t) \equiv F(t) = F_1(A(s),\, t \geq s \geq t_0) + F_2(t,\, t_0) \tag{4.92b}$$

と表わされる．ただし，L はリウヴィル演算子であり，$F_1(A(s),\, t \geq s \geq t_0)$ は規則的部分，$F_2(t,\, t_0)$ は微視的運動の自由度に依存するランダム力である．ここでの問題はどのようにしてこのような「力の分離」を実行することができるかということである．ランジュバン方程式にならって，規則的な力を

$$F_1(A(s),\, t \geq s \geq t_0) = i\Omega A(t) - \int_{t_0}^{t} \Gamma(t-s)A(s)ds \tag{4.93}$$

と書く．ただし，カノニカル平均を $\langle A \rangle$ と書くとき

$$i\Omega A(t) \equiv P\dot{A}(t) = A(t)\langle \dot{A}(t)A(t_0)\rangle\langle A(t_0)A(t_0)\rangle^{-1} \tag{4.94}$$

である．$\boldsymbol{P}$ は森の射影演算子と呼ばれる．射影演算子の導入によって力学情報が縮約されるのであり，このことが不可逆性の起源となる．

次に，ランダム力を

$$F_2(t, t_0) = \exp[i(1-\boldsymbol{P})L(t-t_0)]F_2(t_0, t_0) \tag{4.95}$$

と定義すると，

$$\langle F_2(t, t_0)A(t_0)\rangle = 0 \quad (t \geq t_0) \tag{4.96}$$

であることが示せる．ランダムの時間発展はリウヴィル演算子 L でなく $(1-\boldsymbol{P})L$ となっている点が不可逆過程論にとって大切な点の 1 つである．(4.95) 式に公式

$$e^{A+B} = e^A + \int_0^1 e^{(1-\lambda)A}Be^{\lambda(A+B)}d\lambda$$

を利用すると

$$F_2(t, t_0) = F(t) + \int_{t_0}^{t} \langle F_2(t_0, t_0)\rangle\langle A(t_0)A(t_0)\rangle ds \tag{4.97}$$

を証明することができる．この結果と (4.92b), (4.93) 式とを比較すると

$$\Gamma(t) = \langle F_2(t, t_0)F_2(t_0, t_0)\rangle\langle A(t_0)A(t_0)\rangle^{-1} \tag{4.98}$$

が得られる．ランジュバン方程式の減衰項はランダム力の時間相関関数によって求められる．これは第 2 種の揺動散逸定理と呼ばれる．

森理論の本質的内容をもう少し詳しく考察しておこう．先ず，力 $F(t)$ の相関を次のように定義する：

$$\Lambda(t) = \langle F(t)F(t_0)\rangle\langle A(t_0)A(t_0)\rangle^{-1}. \tag{4.99}$$

$\Lambda(t)$ と $\Gamma(t)$ の関係は

$$\Lambda(\omega) = \Gamma(\omega) - M(\omega)\Gamma(\omega), \tag{4.100a}$$

$$M(\omega) = \frac{1}{i(\omega-\Omega)}\Lambda(\omega) \tag{4.100b}$$

であることは簡単に証明できる．ただし，任意の物理量に対して

$$X(\omega) = \int_0^\infty X(t)e^{-i\omega t}dt \tag{4.101}$$

と定義した．

ランダム力が (4.95) 式に従って時間発展することは，物理的に見て自然な

仮定である．われわれの次の課題は，射影演算子を導入することによって巨視的時間スケール（巨視的変数の時間発展）から微視的時間スケール（ランダム力の時間発展）への変換を保証する条件を確定することである．このことを力学の階層で考察すると，これは系のハミルトニアンを巨視的運動モード（あるいは，集団モード），微視的運動モード（あるいは，個別モード），およびそれらの間の相互作用の 3 つの部分に分離する課題である．この分離の仕方には二通りある．第 1 は，巨視的運動のを主に据え散逸を 2 次摂動として扱う方法であり，全ハミルトニアンを

$$H_{\mathrm{tot}}=H_c+\lambda V_{\mathrm{int}}+H_{\mathrm{ind}} \tag{4102a}$$

と書く．このモデルに森理論を適用すると（4.100）式は

$$\Lambda(\omega)=i(\omega-\Omega)\frac{1}{i(\omega-\Omega)+\lambda^2\Gamma(\omega)}\Gamma(\omega), \tag{4.103a}$$

$$M(\omega)=\frac{\lambda^2}{i(\omega-\Omega)}\Lambda(\omega) \tag{4.103b}$$

と書き換えられる．

第 2 は散逸と巨視的運動を同じオーダーの効果と見なす方法であり，

$$H_{\mathrm{tot}}=\lambda^2H_c+\lambda V_{\mathrm{int}}+H_{\mathrm{ind}} \tag{4.102b}$$

で与えられる．

全系の時間発展のユニタリー演算子は $e^{-itH_{\mathrm{tot}}}$ あるから，第 1 のモデルの場合の時間スケールは，微視的であるが，第 2 の場合には巨視的運動モードの時間スケールと微視的運動の時間スケールは異なってくる．すなわち，

$$e^{itH_{\mathrm{tot}}}=e^{-i\pi\widehat{H}_{\mathrm{tot}}}\quad(\tau=\lambda^2t),$$

$$\widehat{H}_{\mathrm{tot}}=H_c+\lambda^{-1}V_{\mathrm{int}}+\lambda^{-2}H_{\mathrm{ind}}$$

である．したがって，（4.100）式は次のように書かれる：

$$\Lambda_\lambda(\omega)=i\lambda^{-2}(\omega-\Omega)\frac{1}{i\lambda^{-2}(\omega-\Omega)+\Gamma_\lambda(\omega)}\Gamma_\lambda(\omega), \tag{4.104a}$$

$$M_\lambda(\omega)=\frac{\lambda^2}{i(\omega-\Omega)}\Lambda_\lambda(\omega) \tag{4.104b}$$

ここで $\omega=\lambda^2\tilde{\omega}$ とおくと，(4.104a) 式は

$$\Lambda_\lambda(\lambda^2\tilde{\omega})=i(\tilde{\omega}-\widetilde{\Omega})\frac{1}{i(\tilde{\omega}-\widetilde{\Omega})+\Gamma_\lambda(\lambda^2\tilde{\omega})}\Gamma_\lambda(\lambda^2\tilde{\omega}) \tag{4.104c}$$

と書き換えられるから，極限 $\alpha \longrightarrow 0$ は極限 $\tilde{\omega} \longrightarrow \infty$ におき換えてよいから

$$\Lambda_{\lambda\to 0}(\omega)=\Gamma_{\lambda\to 0}(\omega) \tag{4.105}$$

が得られる．第2の場合が，2-8節で考察した系に該当する．ヴァン・ホーヴ極限の物理的含意は，最近，小嶋 泉（1993）によって論じられている．

第5章

過渡現象の統計力学

不可逆過程論の歴史を少しもどして，緩和（ないし，過度）現象，すなわち，熱平衡状態に回帰する不可逆現象の統計力学の展開について要点を整理しておく．これらの範疇に属する現象には準安定現象のようにいくつかの緩和過程の干渉が起きて1つの緩和時間で記述することが不可能なものが多く存在する．過渡現象を論じるとき外場によって駆動された現象とアンサンブル的（すなわち，熱的）な不可逆過程には本質的な相違があることを最初に指摘したのはJ. M. リチャードソン（1955）であった．彼はナイキストの雑音定理を非平衡系に拡張することを考え，外場が作り出すゆらぎとランダム力に伴うゆらぎを別々に扱わなければならないと論じた上で，外場に対する応答と系のインピーダンスの一般的関係を証明した．彼と独立に，堀 淳一（1956）はインピーダンスの可能な形式が熱力学から導かれることを証明した．この章の結果は，第7章の熱的応答理論の考察の基礎となる．

5-1節　緩和現象

久保亮五（1942）は，『緩和現象について』と題する彼の最初の学術論文を日本数学物理学会誌に発表した．緩和現象の理論では，指数関数型の減衰 $e^{-t/\tau}$ が問題になる．久保はボルツマン方程式を用いて，緩和時間が多数分布している場合の考察を行っている．外力が働いていない系のボルツマン方程式

を

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)}{\partial t}=\Delta_0[f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)] \tag{5.1}$$

とする．右辺の項は熱運動による分布関数の時間変化を記述する効果である．伝導電子の場合ならば，この効果は電子・電子散乱と電子・フォノン散乱によるものである．熱平衡分布は

$$\Delta_0[f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})]=0 \tag{5.2}$$

を満たす．分布関数を $f=f_{\mathrm{eq}}+g$ とおき，平衡状態の近傍に限定すると(5.1)式は

$$\frac{\partial g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)}{\partial t}=-Dg(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t) \tag{5.3}$$

となる．D は線形作用素であり，固有値と固有関数

$$D\varphi_n=\lambda_n\varphi_n \quad (\lambda_n>0) \tag{5.4}$$

を用いて

$$g(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)=\sum_{n=1}^{\infty}a_n(t)\varphi_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})=\sum_{n=1}^{\infty}a_ne^{-\lambda_nt}\varphi_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}) \tag{5.5}$$

と展開することができる．

外力が作用している場合のボルツマン方程式は

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)}{\partial t}=\Delta_0[f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)]+\Delta_F[f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)] \tag{5.6}$$

となる．右辺の第 2 項が外力の効果である．外力の下で定常状態が成り立っているためには

$$\int\Delta_F[f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)]d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p}\cong\int\Delta_F[f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})]d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p}=0$$

が成り立っていなければならない．それゆえ，外力の効果を 1 次まで取り込むと

$$\Delta_F[f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})]=F\cdot\sum_{n=1}^{\infty}c_n(t)\varphi_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}) \tag{5.7}$$

が得られる．したがって，ボルツマン方程式(5.6)は

$$\frac{da_n}{dt}=-\lambda_na_n+Fc_n \tag{5.8}$$

とおき換えられる．初期条件を $t=-\infty$ で外力が消滅していたとおくと

$$f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)=f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})+\sum_{n=1}^{\infty}c_n\int_0^{\infty}F(t-s)e^{-\lambda_n s}\varphi_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})ds$$

と書けることが分る．この結果から緩和関数が定義される：

$$\Phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)=\sum_{n=1}^{\infty}c_n e^{-\lambda_n s}\varphi_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}). \tag{5.9}$$

緩和関数は

$$\frac{\partial\Phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t)}{\partial t}=-D\Phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t),\quad F\Phi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p};t=0)=\Delta_F[f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})] \tag{5.10}$$

を満たす．物理量 Q の平衡値からの外れは

$$\bar{Q}=Pq\equiv\sum_{n=1}^{\infty}c_n\iint_0^{\infty}F(t-s)e^{-\lambda_n s}q\varphi_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})dsd^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p} \tag{5.11}$$

と定義できる．特に，$F(t)=Fe^{i\omega t}$ の場合には

$$\bar{Q}=Fe^{-i\omega t}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{p_n\tau_n}{1+i\omega\tau_n},\quad p_n=c_n\int Q\varphi_n(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{r}d^3\boldsymbol{p} \tag{5.12}$$

p_n は，固有値 λ_n の重みである．

一方，(5.4), (5.5)式から

$$PD^m\Delta_F[f_{\mathrm{eq}}]=F\sum_{n=1}^{\infty}(\lambda_n)^m p_n$$

であるから，緩和時間の分布の分散は

$$\delta^2=\frac{PD^2\Delta_F[f_{\mathrm{eq}}]P\Delta_F[f_{\mathrm{eq}}]}{(P\Delta_F[f_{\mathrm{eq}}])^2}-1 \tag{5.13}$$

で与えられる．

(5.12)式を電気伝導の場合に適用してみると

$$\sigma=\sum_{n=1}^{\infty}\tau_n p_n\geq\sigma_G\equiv\frac{\left(\sum_{n=1}^{\infty}p_n\right)^2}{\sum_{n=1}^{\infty}\lambda_n p_n} \tag{5.14}$$

が得られる．σ_G はグリュナイゼンの伝導率である．(5.14)式は，グリュナイゼンの公式がどのような意味で電気伝導率の近似式になっているかを示してくれる．しかし，われわれが解析したいのは，あくまでも(5.14)式の左辺に現われた正確な電気伝導率の方であると久保亮五は強調している．

5-2節　緩和現象の力学モデル

緩和現象を解析する方法にはブラウン運動論的方法と遷移確率による方法とがある．これらの方法の関係については，クラマース（1948）の研究がある．片岡信二（1949）は，力学的緩和現象に類似した理論を提案した．

同等な系の集合を考える．系の取り得る状態を$|1\rangle, |2\rangle, \cdots, |k\rangle$，エネルギーを$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots \varepsilon_k$とする．状態$i$に属する系の数を$n_i$とし，系の数は，$N=\sum_{i=1}^{k} n_i$とする．この系のヘルムホルツの自由エネルギーを拡張して

$$F=\sum_{i=1}^{k}\varepsilon_i n_i - kT\log\left\{\frac{N!}{n_1!\,n_2!\cdots n_k!}\right\} \tag{5.15}$$

を定義する．

ここで自由エネルギーを力学のポテンシャルと同様に扱うことにして，

$$f_i \equiv -\frac{\partial F}{\partial n_i} \tag{5.16}$$

を「力」と解釈し，「ニュートンの運動方程式」を

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\gamma_i \frac{\partial F}{\partial n_i} \quad (1=1, 2, \cdots, k) \tag{5.17a}$$

と書くことができたとしよう．座標「n_i」の内の$(k-1)$個だけが独立であることに注意しよう．簡単のために，独立でない座標を

$$c(t)=n_j[n_1(t), \cdots, n_k(t)] \tag{5.17b}$$

とする．このとき，(5.17a)式は$(k-1)$個の連立方程式

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\gamma_i\left\{(\varepsilon_i-\varepsilon_j[c]) + kT\log\left(\frac{n_i}{c}\right)\right\} \tag{5.17c}$$

となる．

独立でない座標も時間に依存するから，(5.17c)式を一般的に考察することは困難である．しかし，独立でない座標の指定は自由に行えるから，初期，中間，最終といった段階ごとに時間依存性の弱いものが見つかるような場合には，それらを選ぶのがよい．この条件に適った状態がどのような場合に存在するかを判定する一般論はない．いま，不変状態をn_0とすると，(5.17c)式は

$$\frac{dr_k}{dt}=-\frac{\gamma_k kT}{n_0}e^{(\varepsilon_i-\varepsilon_0)/kT}\cdot r_k e^{r_k}, \tag{5.18}$$

$$r_k=\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_k}{kT}-\log\left(\frac{n_i}{n_0}\right) \tag{5.19}$$

と書ける．初期条件は

$$r_k(0)=\frac{\phi_0-\phi_k}{kT},\quad n_i(0)=n_0 e^{(\varepsilon_0-\varepsilon_k)/kT} \tag{5.20}$$

とする．ϕ_k は摂動エネルギーである．

この方法を回転双極子の問題に適用してみよう．初期時刻での不変状態のエネルギーを ε_0 とする．非摂動エネルギーを

$$\varepsilon=\varepsilon_1=\chi(1-\cos 2\theta), \tag{5.21a}$$

定電場による摂動エネルギーを

$$\phi = \phi_1=-\mu E\cos\theta \tag{5.21b}$$

とする．このとき，(5.18)式は

$$\frac{dr}{dt}=-\frac{1}{\tau}re^{r},\quad r(0)=-\frac{\mu E}{kT}\cos\theta,$$

$$\frac{1}{\tau}=\frac{\gamma kT}{n_0}\exp\left[\frac{1}{kT}\{\chi(1-\cos 2\theta)+\mu E\cos\theta\}\right].$$

指数関数の部分が展開できる場合には

$$\frac{dr}{dt}=-\frac{1}{\tau}\left\{r+r^2-\frac{r^3}{2}+\cdots\right\}\simeq-\frac{1}{\tau}r$$

となる．この式から

$$n(\theta)=n_0\exp\left[\frac{\chi(1-\cos 2\theta)}{kT}\right]\left\{1+\frac{\mu E}{kT}\cos\theta e^{-t/\tau}\right\}$$

が得られる．

この方法論を秩序パラメータの運動論に適用してみよう．秩序パラメータは

$$\eta(t)=\eta[n_1(t),\cdots,n_k(t)] \tag{5.22}$$

と定義されるとする．一般に，秩序パラメータの時間変化は座標 $\{n_1,\cdots,n_k\}$ の変化に較べて緩やかであると仮定してよいから，秩序パラメータが $c=n_j$ の役割を担う．自由エネルギー F は η を通してのみ $\{n_1,\cdots,n_k\}$ に依存するとすれば，秩序パラメータの運動方程式は（5.17a）により

$$\frac{d\eta}{dt}=-\sum_{i=1}^{k}\gamma_i\frac{\partial\eta}{\partial n_i}\cdot\frac{\partial F}{\partial n_k}=-\Gamma\cdot\frac{\partial F}{\partial\eta}, \tag{5.23a}$$

$$\Gamma=\sum_{i=1}^{k}\gamma_i\left(\frac{\partial\eta}{\partial n_i}\right)^2 \tag{5.23b}$$

と書ける．この方程式は，秩序パラメータの運動が自由エネルギー最小の状態に向かって緩和することを主張している．これは70年代に相転移点近傍で異常緩和現象の理論としてひろく用いられた方法論(ヴァン・ホーヴの現象論)に類似している．運動の階層性を明瞭に反映している点で，片岡の理論の方が物理的である．

5-3 節　過渡現象の熱力学

5-3-1　粒子拡散

過渡現象の熱力学について考察しておくことは，非平衡系の統計力学を構築する上で大切な鍵となるので3-2節の杉田の熱力学を援用して，簡単な過渡現象の解析法について解説しておく．簡単のために，二種類の気体の混合について考えてみよう．密度勾配を x 軸方向にとり，A 分子の質量密度を ρ_A とする．連続の方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_A+\frac{\partial}{\partial x}J_A=0 \tag{5.24}$$

である．化学反応のある場合には，右辺にそれにともなう湧出項が追加される．B 分子に対しても同様の式を得る．ここで，フィックの法則

$$J_i=-D_i\frac{\partial\rho_i}{\partial x}\quad(i=\mathrm{A,B}) \tag{5.25}$$

を仮定する．D_λ は拡散係数である．気体は全体としては静止状態にあるから

$$J_A+J_B=0 \tag{5.26}$$

でなければならない．

系のエントロピーは質量密度の関数であるから，3-5節の一般論によって局所エントロピー生成を求めることができる：

$$\sigma_{\mathrm{ent}}=\sum_{i=\mathrm{A,B}}J_i\cdot\mathrm{grad}\,\mu_i. \tag{5.27}$$

この結果は，拡散過程によるエントロピーの変化が

$$\frac{d(\Delta S)}{dt}=\frac{1}{T}\int\sigma_{\rm ent}\,dx=\frac{1}{T}\sum_{i=\rm A,B}\int\mu_i\frac{\partial\rho_i}{\partial t}\,dx \tag{5.28}$$

で与えられることを示している．

一方，モル比と化学ポテンシャルの関係は

$$\mu_i=\mu_i^0+kT\,\log\rho_i \tag{5.29}$$

とおくことができるので，

$$J_i=-\frac{\rho_i}{\gamma_i}\,{\rm grad}\,\mu_i, \tag{5.30}$$

$$\gamma_i=\frac{kT}{D_i} \tag{5.31}$$

が得られる．γ_λ は粘性係数である．(5.30)式は

$$\gamma_i V_i=-{\rm grad}\,\mu_i\quad(\rho_i V_i=J_i) \tag{5.32}$$

と同等である．すなわち，摩擦力と化学ポテンシャルの勾配が釣り合っていることを意味する．このことはまた，摩擦現象に伴い発生した熱は単位時間当り

$$\Delta Q=\sum_{i=\rm A,B}\int\rho_i\gamma_i V_i^2\,dx=-\sum_{i=\rm A,B}\int J_i\cdot{\rm grad}\,\mu_i\,dx \tag{5.33}$$

であることを示す．したがって，第 2 法則は $\Delta S=(-\Delta Q)/T$ と表わされる．ここで注意しておきたいことは，T は非平衡系の温度である点である．杉田元宜は，摩擦などの不可逆現象が起こっている場所に「仮想熱浴」を想定することであるといってこのことを強調した．3-5節の一般的形式は，このように解釈されうる限りにおいて正当化される．

5-3-2　熱伝導

単一成分流体系における熱伝導について考察しておこう．一般的考察は3-5節で行ったが，ここでは同じ問題を中嶋貞雄（1957）の提案に従って考察してみる．今度は孤立系を考え，局所熱平衡を仮定する．エネルギー密度を $u(\boldsymbol{r}, t)$，そのゆらぎを $\tilde{u}(\boldsymbol{r}, t)\equiv u(\boldsymbol{r}, t)-u_{\rm eq}(\boldsymbol{r})$ とすると孤立系のエントロピーは

$$\begin{aligned}S-S_{\rm eq}&=\frac{1}{2}\int\left(\frac{\partial^2 s(\boldsymbol{r}, t)}{\partial u^2(\boldsymbol{r}, t)}\right)_{\rm eq}\tilde{u}^2(\boldsymbol{r}, t)d^3\boldsymbol{r}\\&=-\frac{1}{2C}\int\frac{\tilde{u}^2(\boldsymbol{r}, t)}{T^2(\boldsymbol{r})}\,d^3\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{5.34}$$

と表わされる．C は系の比熱である．

ゆらぎ $\widetilde{u}(\boldsymbol{r}, t)$ のフーリエ変換

$$\widetilde{u}(\boldsymbol{r}, t)=\frac{1}{V}\sum_{k\neq 0}u(\boldsymbol{k}, t)e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{5.35}$$

を用い熱ゆらぎの緩和過程は

$$u(\boldsymbol{k}, t)=u(\boldsymbol{k}, 0)e^{-t/\tau_u(k)} \tag{5.36}$$

であると仮定する．緩和時間 $\tau_u(k)$ は，$k \longrightarrow 0$ で非常に長くなると考えられる．したがって，(5.36)式の時間微分は

$$\frac{\partial}{\partial t}u(\boldsymbol{k}, t)=-\frac{1}{\tau_u(k)}u(\boldsymbol{k}, t)=\frac{CT^2}{\tau_u(k)}\frac{\partial s}{\partial u(-\boldsymbol{k}, t)} \tag{5.37}$$

となる．これがオンサガーの現象論的な式である．これをエネルギー保存則

$$\frac{\partial}{\partial t}u(\boldsymbol{k}, t)+i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{J}_u(\boldsymbol{k}, t)=0$$

に比べてフーリエの法則

$$\boldsymbol{J}_u=\chi_T\nabla\left(\frac{\partial s}{\partial u(-\boldsymbol{k}, t)}\right)$$

とみなせば，緩和時間として

$$\tau_u=\frac{C}{\chi_T}\boldsymbol{k}^{-2} \tag{5.38}$$

が得られる．ただし，χ_T は熱伝導率である．

(5.38)式を(5.34)式に代入して比熱を消去すると

$$\begin{aligned} S-S_{\mathrm{eq}}&=-\frac{1}{2\chi_T T^2}\sum_{k\neq 0}\frac{1}{V}\frac{1}{k^2\tau_u(k)}u(\boldsymbol{k}, t)u(-\boldsymbol{k}, t)\\ &=-\frac{1}{2\chi_T T^2}\sum_{k\neq 0}\frac{1}{V}\tau_u(k)\boldsymbol{J}_u(\boldsymbol{k}, t)\cdot\boldsymbol{J}_u(-\boldsymbol{k}, t) \end{aligned} \tag{5.39}$$

が得られる．

4-1節のアインシュタインの公式を利用すると(5.39)式からエネルギーゆらぎの相関を求めることができるから，熱伝導率の公式は

$$\chi_T=\frac{1}{T^2}\sum_{k\neq 0}\tau_u(k)\langle\boldsymbol{J}_u(\boldsymbol{k}, t)\cdot\boldsymbol{J}_u(-\boldsymbol{k}, t)\rangle \tag{5.40a}$$

で与えられることが分かる．これは時間相関公式

$$\chi_T=\frac{1}{T^2}\sum_{k\neq 0}\int_0^\infty\langle\boldsymbol{J}_u(\boldsymbol{k}, t)\cdot\boldsymbol{J}_u(-\boldsymbol{k}, t+s)\rangle ds \tag{5.40b}$$

において，$\boldsymbol{J}_u(-\boldsymbol{k}, t+s)=\boldsymbol{J}_u(-\boldsymbol{k}, t)e^{-s/\tau_u}$ という過程が許される場合に該当

する.

5-4 節　減衰速度の方法

1950年代の後半, 金属の電気伝導の理論に関しては, ボルツマン方程式の適用条件を満たしていないにもかかわらず得られた結果は有効であるといったパラドックスが問題にされた. この問題は, 橋爪夏樹 (1960) によって次章で解説する久保理論の立場から詳しく調べられた. そこで示す一般公式(6.41)を電気伝導の場合に適用すると

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega)=\int_0^\infty e^{-i\omega t}\Phi_{\mu\nu}(t)dt, \tag{5.41a}$$

$$\Phi_{\mu\nu}(t)=e^2\left\langle \mathrm{Tr}\left[\frac{i}{\hbar}[x_\mu, F(\hat{\mathcal{H}})]\,\hat{V}_\nu(t)\right]\right\rangle_{\mathrm{imp}} \tag{5.41b}$$

と表わされる. $F(\hat{\mathcal{H}})$ はフェルミ関数, x_μ は電子の位置演算子, $\hat{V}_\nu(t)$ は電子の速度演算子である. $\langle\hat{A}\rangle_{\mathrm{imp}}$ は, 電子の散乱中心に関する平均操作を意味する. ボルツマン理論に従って, フェルミ関数の $\hat{\mathcal{H}}$ を非摂動ハミルトニアン $\hat{\mathcal{H}}_0$ で近似する. このとき,

$$\Phi_{\mu\nu}(t)\cong e^2\int_{-\infty}^\infty dE\left\{-\frac{\partial F(E)}{\partial E}\right\}\mathrm{Tr}[\delta(E-\hat{\mathcal{H}}_0)\langle\hat{V}_\mu\hat{V}_\nu(t)\rangle_{\mathrm{imp}}] \tag{5.41c}$$

が得られる. この近似の範囲では, $\hat{V}_\mu$ は $\hat{\mathcal{H}}_0$ に関して対角的であるから(磁場が存在しない場合を考える. 拡張は簡単である)$\langle\hat{V}_\nu(t)\rangle_{\mathrm{imp}}$ の対角成分を調べればよいことになる.

速度演算子のラプラス変換

$$\hat{V}_\nu(s)=\int_0^\infty e^{-st}\hat{V}_\nu(t)dt \tag{5.42}$$

を用いて書くとハイゼンベルグの運動方程式は

$$\left(s-\frac{i}{\hbar}\hat{L}\right)V_\nu(s)=V_\nu(0)\quad(\hat{L}\hat{A}=[\hat{\mathcal{H}},\hat{A}]) \tag{5.43}$$

となる. ここで密度行列の運動解析法として開発された中嶋貞雄の方法 (1958) を援用すれば

$$\hat{V}_\nu(s)=\hat{V}_\nu{}^{(\mathrm{dia})}(s)+\hat{V}_\nu{}^{(\mathrm{non})}(s),\quad \hat{L}=\hat{L}_0+\hat{L}_1, \tag{5.44}$$

$$s\hat{V}_\nu{}^{(\mathrm{dia})}(s)-\frac{i}{\hbar}\{\hat{L}_1\hat{V}_\nu{}^{(\mathrm{non})}(s)\}^{(\mathrm{dia})}=\hat{V}_\nu(0), \tag{5.45a}$$

$$\left(s-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_0\right)\hat{V}_\nu{}^{(\mathrm{non})}(s)-\frac{i}{\hbar}\{\hat{L}_1\hat{V}_\nu(s)\}^{(\mathrm{non})}=\frac{1}{\hbar}\hat{L}_1\hat{V}_\nu{}^{(\mathrm{dia})}(s) \tag{5.45b}$$

が得られる．したがって，対角成分は

$$s\hat{V}_\nu{}^{(\mathrm{dia})}(s)-\left\{\frac{i}{\hbar}\Lambda_s\hat{V}_\nu{}^{(\mathrm{dia})}(s)\right\}^{(\mathrm{dia})}\cong\hat{V}_\nu(0), \tag{5.46a}$$

$$\frac{i}{\hbar}\Lambda_s\equiv\frac{i}{\hbar}\hat{L}_0+\frac{i}{\hbar}\hat{L}_1\frac{1}{\left(s-\frac{i}{\hbar}\hat{L}_0\right)}\frac{i}{\hbar}\hat{L}_1 \tag{5.46b}$$

で与えられることが分かる．新しく定義された時間発展演算子 Λ_s は非対角成分を生み出す力学過程を含んでいるが，(5.46a)式ではこのようにして生まれて来るであろう非対角成分の縮約が要請されている．橋爪はこの形式の取扱を減衰速度(ダンピング速度)理論と呼んだ．

非摂動ハミルトニアンの固有値と固有関数を $\mathscr{H}|\boldsymbol{k}\rangle=E(\boldsymbol{k})|\boldsymbol{k}\rangle$ とおくと(5.46)式から

$$\begin{aligned}&s\langle\boldsymbol{k}|\hat{V}_\nu(s)|\boldsymbol{k}\rangle\\&+\sum_{\boldsymbol{k}'}\frac{2\pi}{\hbar}|\langle\boldsymbol{k}|\mathscr{H}_1|\boldsymbol{k}\rangle|^2\varphi(E(\boldsymbol{k})-E(\boldsymbol{k}'))\{\langle\boldsymbol{k}|\hat{V}_\nu(s)|\boldsymbol{k}\rangle-\langle\boldsymbol{k}'|\hat{V}_\nu(s)|\boldsymbol{k}'\rangle\}\\&\cong\langle\boldsymbol{k}|V_\nu(0)|\boldsymbol{k}\rangle,\end{aligned} \tag{5.47}$$

$$\varphi(E(\boldsymbol{k})-E(\boldsymbol{k}'))\equiv\frac{1}{\pi}\frac{\hbar s}{\pi\{E(\boldsymbol{k})-E(\boldsymbol{k}')\}^2+(\hbar s)^2} \tag{5.48}$$

が得られる．

この結果がボルツマン方程式に対応する．(5.48)式が δ 関数でおきかえられる近似で

$$\begin{aligned}&\frac{d}{dt}\langle\boldsymbol{k}|\hat{V}_\nu(t)|\boldsymbol{k}\rangle+\frac{2\pi}{\hbar}\sum_{\boldsymbol{k}'}|\langle\boldsymbol{k}|\mathscr{H}_1|\boldsymbol{k}'|^2\delta(E(\boldsymbol{k})-E(\boldsymbol{k}'))\times\{\langle\boldsymbol{k}|\hat{V}_\nu(t)|\boldsymbol{k}\rangle\\&-\langle\boldsymbol{k}'|\hat{V}_\nu(t)|\boldsymbol{k}'\rangle\}\cong0\quad(t>0)\end{aligned} \tag{5.49}$$

が得られる．不純物による散乱を考えて，ポテンシャルの勢力圏を a 程度であるとすると

$$|E(\boldsymbol{k})-E(\boldsymbol{k}')|\leq\frac{\hbar}{\tau_d}\equiv\frac{\hbar}{a}\langle\boldsymbol{k}|\hat{V}_\nu(0)|\boldsymbol{k}\rangle \tag{5.50}$$

が成り立つ．τ_d は衝突持続時間である．したがって，δ 関数が使える条件は

平均自由時間が衝突持続時間よりも長いことである：$s^{-1} > \tau_d$．一方，(5.50)式の左辺はフェルミ面近傍で大きく変動するがその範囲は kT 程度のエネルギー幅の領域に限定されるから，$s^{-1} > \hbar/kT$ でなければならない．しかし，この 2 つの条件は前者は系と環境の相互作用の詳細に関係するが，後者は（前者より厳しい条件である）アンサンブルの性質によることを見抜いておかなければならない．

橋爪理論の値打ちがどこにあるかといえば，密度行列から遷移確率を求めることなく，直接に物理量にダンピング(制動)理論を適用した点にあった．巨視的な物理量の運動方程式が確率過程論的になっている理由が，物理量の構造に依存して解析される理論が得られたのである．この思想は，後に森 肇（1964）によって一般化されたブラウン運動論（既に，4-7-4項で述べた）に受け継がれていった．

第6章

線形応答理論

この章のテーマは，筆者のめざす日本統計物理学史における主題である．戦後，学問輸入を国策としてきた大学が変革され，研究を1つの柱に加えた新しい大学制度がスタートし，新しいタイプの研究者が生まれた．中野藤生，中嶋貞雄，久保亮五らのねらいは，借り物の上にではなく熱学・統計力学の基礎からはじめ，新しい出発点となる物理理論にしっかりした体系を創ることであった．

線形応答理論の枠組みは明解であるがゆえに，その応用はますます分析的・個別的なものを主題とするようになり，理論そのものが何に立脚しているかという総合的視点を忘れさせた．輸送係数の最も一般的な公式はこの理論によって得られたが，そこに示された時間相関関数を具体的に解析する段階になると何らかの近似法を採用しなければならない．用いた近似法は，確かに現象論と一致しているときに限りその正当性を主張することができる．したがって，現象論的解析が解決されていない現象に線形応答理論を適用することにが常に正しいわけではない．線形応答理論の形式主義は，不可逆過程論の本質を覆い隠してしまった．

6-1節　外場の下にある系の熱平衡の条件

外部に取り出される最大仕事 $W_{\max}$ と外部系から系に加えられた仕事が等しい

$$W_{\max}=-T\sum_{i=1}^{f}X_i\cdot d\alpha_i \tag{6.1}$$

とき，系の熱力学的変化は準静的である．この節の議論においては，体積変化による仕事はゼロであるとしておく．系に外部から力が加えられているときの内部エネルギーの変化は

$$dU=\sum_{i=1}^{f}F_i\cdot d\alpha_i \tag{6.2}$$

に等しい．したがって，エントロピーの変化は

$$dS=\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{F_i}{T}-X_i\right)\cdot d\alpha_i \tag{6.3}$$

である．一方，熱平衡状態のエントロピーは最大であるから（6.3）式から

$$X_i=\frac{1}{T}F_i \tag{6.4}$$

が得られる．この結果に，（3.22）式を代入すると

$$-\sum_{j=1}^{f}S_{ij}\alpha_j=\frac{1}{T}F_i \tag{6.5a}$$

あるいは

$$\alpha_i=-\frac{1}{T}\sum_{j=1}^{f}\Xi_{ij}F_j \tag{6.5b}$$

が得られる．ただし，行列 Ξ は行列 S の逆行列である．（6.5b）式は，示量変数のゆらぎの大きさが外力に比例することを示している．さらに，その比例係数は本質的にエントロピーの性質によって定まることを示している．（6.5b）式は，外場による応答の大きさは外力に比例し，その大きさはエントロピーの曲率の逆数に比例することを示している．一方，エントロピーの曲率はゆらぎの 2 乗平均と直接関係することを考慮すると，この式がゆらぎと応答の間の本質的関係を示していることが分る．このことが，揺動散逸定理の内容である．この分析は，ド・グロートとマズールの教科書からの引用である．

6-2 節　核磁気緩和の理論

核磁気緩和現象は，固体のスピン系のエネルギーを一定の割合で格子系に与える現象である．ブレンベルゲンらの理論によると，スピン・格子相互作用や

双極子相互作用などの非断熱的摂動項による遷移確率を求める際に，格子系に関係する部分のうち局所磁場のゆらぎ効果をちょうど打ち消すモードだけで遷移確率を定常的にすることができると考えられる．この国の磁性体における緩和過程の研究は，富田和久（1952）にはじまる．富田は，局所場が気体運動論的にしか決定できない場合と力学的に決定される場合に分けて考察した．核磁気緩和現象は，1953年の理論物理学京都会議における主題の1つであった．久保-富田理論は，この国際会議で発表され，次の年に物理学会欧文誌に掲載された．彼らの理論は次のように展開されている．系のハミルトニアンを

$$\hat{\mathscr{H}}=\hat{\mathscr{H}}_0+\lambda\hat{V} \tag{6.6}$$

とする．$\hat{\mathscr{H}}_0$ は非摂動ハミルトニアンであり，デルタ関数的な吸収線を与える項である．$\lambda\hat{V}$ は磁気モーメントの運動に確率過程的効果をもたらす項である．

今度は，無限の過去から時刻 $t=t_0$ まで定磁場 $\boldsymbol{H}_1$ の下におかれていたとし，この時刻から後は磁場をスイッチ・オフした状況を考えることにする．時刻 $t>t_0$ での系の密度行列は

$$\rho(t)=e^{-i\hat{\mathscr{H}}(t-t_0)/\hbar}\rho' e^{i\hat{\mathscr{H}}(t-t_0)/\hbar} \tag{6.7a}$$

$$\rho'=e^{-\beta(\hat{\mathscr{H}}-\hat{\boldsymbol{M}}\cdot\boldsymbol{H}_1-F)} \tag{6.7b}$$

$$e^{-\beta F}=\mathrm{Tr}[e^{-\beta(\mathscr{H}-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{H}_1)}]. \tag{6.7c}$$

4-2節の高橋理論から緩和関数は

$$\mathrm{Tr}[\rho(t)\hat{M}]=\langle\hat{M}\rangle+\Psi(t-t_0)H_1, \tag{6.8}$$

$$\Psi(t)=\int_0^1\langle(\hat{M}(0)-\langle\hat{M}\rangle)(\hat{M}(t+i\beta x/\hbar)-\langle\hat{M}\rangle)\rangle dx \tag{6.9}$$

によって求められる．ただし，

$$\langle\hat{A}\rangle=\mathrm{Tr}[\hat{A}e^{-i\hat{\mathscr{H}}t/\hbar}e^{-\beta\hat{\mathscr{H}}}]/\mathrm{Tr}[e^{-\beta\hat{\mathscr{H}}}] \tag{6.10}$$

とおいた．また，$\hat{M}(t)=\hat{M}$である．

一方，振動数 ω の入射電磁場に対する吸収係数は

$$I[\omega]=\frac{C\omega^2\beta}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}G(t)e^{-i\omega t}\,dt, \tag{6.11a}$$

$$G(t)=\frac{1}{2}\langle\hat{M}\hat{M}(t)+\hat{M}(t)\hat{M}\rangle \tag{6.11b}$$

で与えられる．(6.9) 式と (6.11a) 式は，揺動散逸定理によって関係づけられる．

公式（6.9）は，量子効果も取り込んだ形式になっているが，低周波数領域では

$$\Psi_{xy}(t) \cong \beta \left\langle \frac{1}{2}(\hat{M}_y \hat{M}_x(t) + \hat{M}_x(t)\hat{M}_y) - \langle \hat{M}_x \rangle \langle \hat{M}_y \rangle \right\rangle \tag{6.12}$$

と近似することができる．緩和時間を具体的に求めることは大変厄介なことである．

同じ年，久保は磁気共鳴吸収のマルコフ過程論を展開し，アンダーソン理論の数学的基礎づけを試みた．

6-3 節　電気伝導現象

6-3-1　ローレンツ-ゾンマーフェルトの方法

電場 $\boldsymbol{E}$ がかかっている金属の電気伝導現象の初等的理論について考察する．電子の波数空間における分布関数を $f(\boldsymbol{k}\,;t)$ とすると，電場の効果は

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{drift}} = -\frac{e\boldsymbol{E}}{\hbar}\nabla_{\boldsymbol{k}} f \cong -e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial f_{\mathrm{eq}}}{\partial E_{\boldsymbol{k}}} \tag{6.13}$$

の形式に書かれる．$\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}$ は電子波の群速度，$E_{\boldsymbol{k}}$ は電子のエネルギー，f_{eq} は熱平衡分布である．一方，電子と不純物や格子波などによる散乱による効果は

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}} = -\int \{f_{\boldsymbol{k}}(1-f_{\boldsymbol{k}'})Q(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}') - f_{\boldsymbol{k}'}(1-f_{\boldsymbol{k}})Q(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})\} d^3\boldsymbol{k}' \tag{6.14}$$

の形式にまとめられる．微視的可逆性から $Q(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=Q(\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k})$ が要請される．この要請は，オンサガーが相反定理を証明するときに用いた微視的可逆性に該当する．

定常状態はこれら 2 つの効果の釣合として表現される：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{drift}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll}}. \tag{6.15a}$$

2-4節の手法にならって非平衡 1 粒子分布を

$$f_{\boldsymbol{k}} = f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{k}) - \boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}}\cdot\frac{\partial f_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{k})}{\partial E_{\boldsymbol{k}}}. \tag{6.16}$$

とおく．（6.13）式と（6.14）式を（6.15a）式に代入すると，輸送方程式は

$$-e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial f_{\mathrm{eq}}}{\partial E_{\boldsymbol{k}}} = \beta\int(\boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}} - \boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}'})P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')d^3k', \tag{6.15b}$$

$$P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')=f_{\rm eq}(\boldsymbol{k})(1-f_{\rm eq}(\boldsymbol{k}'))Q(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}') \tag{6.15c}$$

となる．定常電流密度は

$$\boldsymbol{J}_e=e\int \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}(f_{\boldsymbol{k}}-f_{\rm eq}(\boldsymbol{k}))d^3\boldsymbol{k}=\sigma\boldsymbol{E} \tag{6.17}$$

で与えられる．この形式の特徴は，散乱効果が力学過程によらず，統計的に微視的可逆性を満たすものであるならば何を対象にしても良いという一般性にある．

電子系のエントロピーは

$$S=-k\int\{f_{\boldsymbol{k}}\log f_{\boldsymbol{k}}+(1-f_{\boldsymbol{k}})\log(1-f_{\boldsymbol{k}})\}d^3\boldsymbol{k}$$

であるから，

$$\frac{\partial S}{\partial t}=-\frac{1}{T}\int \varPhi_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial f_{\boldsymbol{k}}}{\partial t}\,d^3\boldsymbol{k}+\frac{\beta}{T}\int E_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial f_{\boldsymbol{k}}}{\partial t}\,d^3\boldsymbol{k} \tag{6.18}$$

がえられる．(6.18) 式の右辺の第 2 項は全エネルギーの変化に比例する項であるから除外する．第 1 項から，エントロピー生成における衝突の効果は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\rm coll}=-\frac{1}{T}\int \varPhi_{\boldsymbol{k}}\left(\frac{\partial f_{\boldsymbol{k}}}{\partial t}\right)_{\rm coll}d^3\boldsymbol{k}$$

$$=\frac{\beta}{2T}\int(\varPhi_{\boldsymbol{k}}-\varPhi_{\boldsymbol{k}'})^2P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')d^3\boldsymbol{k}d^3\boldsymbol{k}' \tag{6.19a}$$

であり，電場の効果は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\rm drift}=\frac{eE}{T}\int \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}(f_{\boldsymbol{k}}-f_{\rm eq}(\boldsymbol{k}))d^3\boldsymbol{k}$$

$$=\int\varPhi_{\boldsymbol{k}}\left\{-\frac{eE}{T}\boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}}\frac{\partial f_{\rm eq}}{\partial E_{\boldsymbol{k}}}\right\}d^3\boldsymbol{k} \tag{6.19b}$$

となる．(6.15a) 式を反映して，定常状態はこれら 2 つの効果の釣合

$$\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\rm coll}+\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{\rm drift}=0 \tag{6.20}$$

である．すなわち，外場は電子系に秩序をつくる向きに働くが，衝突の効果がエントロピーを増大させる向きに発現するのである．

(6.19) 式と (6.20) 式は，3-3節の「エネルギー散逸最小の原理」と関係させて考察するのに便利な形式をとっている．すなわち，

$$\langle\varPhi,L\varPhi\rangle=\frac{\beta}{2T}\int(\varPhi_{\boldsymbol{k}}-\varPhi_{\boldsymbol{k}'})^2P(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}')d^3\boldsymbol{k}d^3\boldsymbol{k}', \tag{6.21}$$

$$\langle \boldsymbol{\Phi}, \boldsymbol{E} \rangle = \int \boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}} \left\{ -\frac{e\boldsymbol{E}}{T} \boldsymbol{v}_{\boldsymbol{k}} \frac{\partial f_{\mathrm{eq}}}{\partial \boldsymbol{E}_{\boldsymbol{k}}} \right\} d^3\boldsymbol{k} \tag{6.22}$$

を定義すると $\boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}}$（したがって，分布関数）に関する変分原理は

$$\delta\{\langle \boldsymbol{\Phi}, L\boldsymbol{\Phi} \rangle - 2\langle \boldsymbol{\Phi}, \boldsymbol{E} \rangle\} = 0 \tag{6.23}$$

と定式化される．これは，梅田-コーラー-ゾンドハイム（UKS）の変分原理と呼ばれる．梅田魁（1942）は，電気伝導理論のブロッホ積分方程式に関する変分原理として上記の方式を提案した．この変分原理は，形式的にはオンサガーの原理と同形に組み立てられているが，変分関数を定義する空間が違うから，物理的意味も異なる．オンサガーの原理では，変分は巨視的な流束に関するものであった．この差異の中に，不可逆過程論の本質的な事柄が潜んでいることに最初に気づいたのは中野藤生（1963）であった．この点については第7節で詳しく展開する．

6-3-2　中野の「1つの電気伝導計算法」

電気伝導率の一般的公式は，1955年の中野論文によって提案された．前項で解説したように従来の理論にはさまざまな要因が入り交じっており，不可逆性の根拠が大変摑みにくいものになっていた．前項で解説したように古典的な電気伝導論は変分原理の形式にまで展開されたが，具体的に金属の電気伝導率を求めて実験と比較するためには，

1）電子分布関数 $f(\boldsymbol{k}, t)$ の時間変化を求めるにあたって（6.13）式を計算する

2）格子波による散乱過程から（6.14）式を求める

3）釣り合い条件（6.20）式から電子の平均自由行程をもとめる

4）ローレンツ-ゾンマーフェルトの電流公式に自由行程の値を代入する

という四段構えの仕組になっている．中野藤生は，この複数段階の理論には物理的本質を覆い隠す要素があるとして，磁気共鳴吸収の久保-富田理論にヒントを求めて一段構えの理論を提案した．

彼の理論は，フォン・ノイマン方程式を利用する方法であるが，1つの問題

点は摂動エネルギーの扱いにあった．電子が電場中におかれると上限なしに加速されるから，有限の時間の摂動には論理的な矛盾が感じられたのである．したがって，中野藤生は熱平衡状態にある金属に持続時間 dt_0 のパルス型の電場を作用させる方法を考案した．ベクトル・ポテンシャルを用いて，摂動エネルギーは次のように書かれる：

$$\hat{V}(t)=-\hat{\boldsymbol{j}}\cdot\boldsymbol{A}(t)=-\hat{\boldsymbol{j}}\cdot\boldsymbol{E}(t_0)dt_0 \quad (t<t_0). \tag{6.24}$$

$t\geq t_0$ では摂動エネルギーはゼロとする．$\hat{\boldsymbol{j}}$ は電流演算子である．

時刻 $t=t_0$ における密度行列は

$$e^{F-\beta(\hat{\mathscr{H}}+V-\mu\hat{N})} \tag{6.25}$$

で与えられている．電子と格子波の散乱過程の力学は，ハミルトニアン $\hat{\mathscr{H}}$ に含まれている．したがって，熱浴系（すなわち，格子系とするが必ずしもこちらが熱平衡状態にあると仮定する必要はない）を含む合成系の量子力学を考察しているのである．

用いるべきアンサンブルは，熱ゆらぎの高橋理論の場合と同様に外場と電流に依存するとした．その後の系の時間発展は観測の巨視性を反映して

$$\begin{aligned}\rho(t\,;t_0)&=e^{-i\hat{\mathscr{H}}(t-t_0)/\hbar}\rho(t_0)e^{i\hat{\mathscr{H}}(t-t_0)/\hbar}\\&\cong\rho_{\mathrm{eq}}\left\{1+dt_0\frac{1}{\beta}\int_0^\beta\hat{\boldsymbol{j}}(t-t_0-i\lambda)\cdot\boldsymbol{E}(t_0)d\lambda\right\}\quad(t\geq t_0)\end{aligned} \tag{6.26}$$

に従うと仮定してよい．中野の方法は，（カノニカル）アンサンブルの動力学的性質をこの精度で考察する立場にある．熱現象の不可逆性は，「密度行列が ρ_{eq} からどのような外れ方をするか」という形式で論じることができる．ただし，

$$\hat{\boldsymbol{j}}(t)=e^{i\mathscr{H}t/\hbar}\hat{\boldsymbol{j}}e^{-i\mathscr{H}t/\hbar}$$

は電流のハイゼンベルグ演算子である．したがって，パルス応答電流の表式は

$$dJ_\mu(t,t_0)=\mathrm{Tr}[\rho(t,t_0)\hat{j}_\mu]=\sum_\nu\phi_{\mu\nu}(t-t_0)E_\nu(t_0)dt_0, \tag{6.27a}$$

$$\phi_{\mu\nu}(t)=\frac{1}{\beta}\int_0^\beta\mathrm{Tr}[\rho_{\mathrm{eq}}(e^{\lambda\hat{\mathscr{H}}}\hat{j}_\mu(t)e^{-\lambda\hat{\mathscr{H}}}\hat{j}_\nu)] \tag{6.28}$$

で与えられる．(6.27a) 式から

$$J_\mu(t)=\sum_\nu\int_{-\infty}^t\phi_{\mu\nu}(t-s)E_\nu(s)ds \tag{6.27b}$$

が得られる．簡単な計算によって，輸送係数は

$$\sigma_{\mu\mu}=\pi\hbar\sum_{n,m}\frac{e^{-\beta E_n}-e^{-\beta E_m}}{E_m-E_n}|\langle E_n|\hat{j}_\mu|E_m\rangle|^2\delta(E_n-E_m)\Big/\sum_n e^{-\beta E_n} \qquad (6.29\text{a})$$

で与えられる．ただし，E_n と $|E_n\rangle$ は全ハミルトニアン $\hat{\mathscr{H}}$ の固有値と固有関数である．これが電気伝導率に関する中野公式である．この公式の特徴は

$$\sigma=\int\Psi(E)\,\frac{\partial F(E)}{\partial E}\,dE \qquad (6.29\text{b})$$

と表わすことができる点にある．被積分関数 $\Psi(E)$ は，用いる摂動理論に応じて変わる．これはランダウとパイエルスが正確な計算式として予測していたものであった．

高温近似で（6.28）式を求めることを考えてみると，電子・格子相互作用が極端に強くないかぎり第1近似としてこれを無視し，格子波系は熱平衡状態にあると仮定してよい．この場合には，電子系は，非摂動ハミルトニアンによるカノニカル・アンサンブルで特徴づけられる．やや込み入った計算の後，中野はゾンマーフェルト-ベーテの公式を量子力学的に導くことに成功した．中嶋貞雄（1955）は中野公式（6.28）から電気伝導率の温度依存性に関するかぎり「ブロッホの積分方程式を中間温度で解くという煩わしい計算技術に惑わされることなく導くことができる」と称賛した．その上で，（くりこまれた）電子・格子相互作用に関して第2次摂動まで取り入れるとき，ランダム位相の仮定といった問題と無関係にグリュナイゼンの式が導けることを示した．中野理論は久保-富田理論の単なる適用例ではなくて，不可逆過程の基本的問題への確かな足掛かりになることに最初に気づいていたのは中嶋貞雄であったということができる．

ここで中野の方法論の特徴について簡単に整理しておく．オンサガーや久保亮五は，現象論的揺動散逸定理を与えられた前提とし，今度はそれを証明するという方法論を採用した．一方，中野藤生の方法論は既存の理論から結果だけを取り込み，その借りてきた結果を土台として不可逆過程論を展開するというものではなく，新しい理論体系を創ろうとするものであり，典型的な不可逆現象を表象に思い浮かべながら，輸送係数の表式に到達し，そのことによって不可逆性の本質に直接的に迫ろうとするものであった．得られた公式によって輸

送現象が記述されるためには，「ゆらぎの平均回帰の仮説」を前提せざるを得ない．この段階では揺動散逸定理は，理論にとって証明の対象となる性格のものではなく前提として採用されるものであった．したがって，微視的理論で証明した輸送係数に，他の理論，特に階層を異にするボルツマンの理論に見られた不可逆性がどのように反映するかを調べることは，中野理論にとって回避できない課題となったのである．この点に関して，久保亮五は採用された最低次の近似は理論にランダムさの要因を持ち込むことと同等であり，ボルツマン方程式の方法とその点で同一であると強調していた．

公式（6.28）は厳密な形式であるから，これを出発点に不可逆過程論を進める方法論が確立した．しかし，具体的にこれを実行することは自明な場合を除いて不可能であり，何らかの近似法を採用する必要が常に生ずる．不可逆性の出現はそうした近似法によって誘導されるかに思われた．こうした混乱を救うために，中野公式を導出する変分原理が待望された．

6-3-3　中野公式に対する評価

中野藤生は，まず電子・格子相互作用を仮定して，それに関する2次摂動計算を中野公式に適用するだけで電気伝導率に関するグリュナイゼンの公式が導けることを示した．すなわち，電気伝導現象の不可逆性が，電子の熱浴（この場合には格子系）との散乱現象の形態をとって現われたのであった．このことは，ボルツマン-ブロッホ理論から見れば妥当なものである．新しい理論は，古い理論を的確に再現するのである．これで電気伝導現象の一般論が確立されたのであったが，「不可逆性の現われ方」を明示する課題が残った．中野は1957年の「ノート」で次のように考えている：

「密度行列をフォン・ノイマン方程式から求める課題は量子力学の問題である．不可逆過程を議論するとき（6.26）式のように展開するのは，単なる計算技術上の問題ではない．巨視的現象を対象にする限りそれは必要な要請なのであり，そこに不可逆性の起源が潜んでいる．」

久保亮五（1955）は，中野公式それ自体（すなわち，時間相関公式）は力学的に厳密な結果であり，それを求めることはシュレーディンガー方程式を解くことと同じであるから，ある近似の範囲内でグリュナイゼンの公式が導かれる

のは当然であることを5-1節の方法を用いて証明した．彼は，緩和時間がグリュナイゼンの公式に現われる理由は

$$1-\bar{\lambda}t+\cdots\cong\exp(-\bar{\lambda}t)$$

とする「トリック」にあると指摘した．量子力学的には，摂動ハミルトニアンに関して2次の効果まで取り込むことがこの近似式の対応物になっていて，その結果，流束演算子の時間発展に確率過程的要素が持ち込まれるのであると指摘した．すなわち，（たとえば，電子・格子相互作用に関する）2次摂動論がフォン・ノイマン方程式を確率過程論的な式に転化させたと主張するのである．

しかし，この方法論はヴァン・ホーヴ理論と同じものであり，力学過程の確率化は同時に微視的時間スケールから巨視的時間スケールへのスケール変換を含意していたことが見落とされていた．

ここに久保-中野論争の本質的論点があった．久保亮五は，線形応答理論は厳密な理論であるから系の物理的性質がハミルトニアンに反映しているのであり，もし不可逆性の要因が系に固有のものであるならばハミルトニアンの構造に求めなければならないと主張した．この主張は，既知の理論に中野公式を当てはめるという消極的なものであり，不可逆性の問題の本質には余り触れない形式論であったといえる．この点が中嶋貞雄の「額縁論（線形応答理論は不可逆過程論の枠組みを与えるのみ）」に集約されている．久保が「フォン・ノイマン方程式の確率過程化」に不可逆性根拠を求めているのに対して，中野（および，中嶋貞雄）は，密度行列（したがって，アンサンブル）の理論にそれを求めていたのである．力学とアンサンブルの区別と関連性の問題といってもよかったのであるが，熱平衡状態の近傍での不可逆現象においては，力学もアンサンブルも共に1つのハミルトニアンによって記述されるという偶然性のために，両者の間の論点は不明瞭なものに思われていた．ちなみに，久保亮五は繰り返し「統計力学の力学的基礎（力学の法則に従うべき系の性質，がなぜアンサンブルの性質によって記述できるのか）」というテーマを提示していたが，中野藤生はこの問題の立て方自体に賛成しなかったようである．中野藤生は「ボルツマン方程式では力学的でない要素が重要である」との立場から，リウヴィル（フォン・ノイマン）方程式からボルツマン方程式を導出するボゴリューボフ理論にも賛同しなかった．統計力学は微視的な量子力学とは階層の異な

る対象を扱う物理理論であり，統計力学の基礎を力学に求めるのではなくて，統計力学それ自体の発展史にこそ求めるべきであるというのが筆者の主張である.

われわれが観測している物理現象というものは，第一原理から全ての事柄を完全に証明されるようなすっきりしたものではない. 外部から与えられるものとしての諸条件があり，物理理論はそれらに制約されているのが常である. 出発点にとるハミルトニアンをどのような視点から定めるかは，自然の階層性を前提にし着目する現象に即して決めなければならない.

統計物理学の歴史として振り返ってみると，中野の方法論を積極的に評価できた理論物理学者は多くはなかった. 当時は，量子力学の観測問題という難題が未解決であったことから，高橋秀俊（1952）は不可逆過程論に量子力学を適用することをためらっていた. 形式的に物理理論を理解する立場から見れば，(6.29）式は時間依存性のある摂動理論の枠組みにおいて馴染み深いものであったに違いない. 事実，1950年代の場の理論の論文の中に同様の形式が散見される. 1955年に来日したR. ファインマンも中野の公式に対して，単に摂動理論で良く知られた結果に過ぎないと評価したのであった（中野はこのことを次のように記録していた：昨年日本にきたとき，この方法に強い興味をもっていたように見えたファインマンは，今ではソッポを向いていると聞いたが，不可逆性の意識をもたなかったファインマンであれば，さもあろうと思われる(1957.1)). また，中嶋貞雄の思い出記によると，ランダウの行った考察から伝導度の一般形が（6.29b）でなければならないと指摘していたパイエルスも中野理論に積極的な評価を与えなかったという. こうした評価は因果関係を力学的なものに押し込める思想と軌を一にするものであり，久保亮五に代表される多くのこの国の統計物理学者に共通のものであった. 例外は，中嶋貞雄と並木美喜雄らであった. 不可逆性に関する限りボルツマンの理論は本質的な理論であり，熱力学との対応も十分確立されている. 中野理論は量子力学的に展開されているから，不可逆性の現われ方もボルツマンの理論とは根本的に異なる仕組をとるはずである. この点に関する中嶋理論については既に3-3項で解説しておいた. そこに示しておいたように，不可逆過程論におけるボルツマンの分布関数という概念は決して力学概念に還元されるものでないことに注目すれ

ば，密度行列の時間変化についても量子力学を離れたところで考察することは妥当な方法論である．

6-4 節　量子力学における揺動散逸定理

ハミルトニアン $\hat{\mathscr{H}}$ の系に時間に依存する摂動

$$\hat{V}(t) = -\hat{A}\cdot X(t), \quad X(t) = \frac{X_0}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \tag{6.30}$$

が加わったとする．摂動論による単位時間あたりの遷移確率は

$$\frac{2\pi}{\hbar}\left|\frac{X_0}{2}\langle E_f|\hat{A}|E_i\rangle\right|^2 \delta(E_i \pm \hbar\omega - E_f) D(E_f)$$

で与えられる．ただし，$D(E_n)$ はエネルギー E_n における量子状態密度である．したがって，単位時間当りに吸収されるエネルギーは

$$\mathrm{Re}\chi(\omega) = \pi\omega(1 - e^{-\beta\hbar\omega})\int_{-\infty}^{\infty} |\langle E + \hbar\omega|\hat{A}|E\rangle|^2 D(E + \hbar\omega) D(E) \rho_{\mathrm{eq}}(E) dE \tag{6.31}$$

に等しい．ただし，$\rho_{\mathrm{eq}}(E)$ はカノニカル分布である．

一方，物理量 $\hat{I} = i[\hat{\mathscr{H}}, \hat{A}]$ のゆらぎのパワー・スペクトルは

$$J_I(\omega) = \pi\hbar\omega^2(1 + e^{-\hbar\beta\omega})\int_{-\infty}^{\infty} |\langle E + \hbar\omega|\hat{A}|E\rangle|^2 D(E + \hbar\omega) D(E) \rho_{\mathrm{eq}}(E) dE \tag{6.32}$$

であるから，

$$J_I(\omega) = 2E(\omega, T)\mathrm{Re}\chi(\omega), \tag{6.33a}$$

$$E(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\beta\omega} - 1} \tag{6.33b}$$

が証明できる．(6.33a) 式は，揺動散逸定理と呼ばれる．この証明は，カレンとウエルトン (1951) によって示されたものである．

この証明法は次のように再構成することができる．磁気共鳴吸収の久保-富田理論では，低周波数近似が許されるならば古典的な揺動散逸定理が導けることが証明されていた．堀 淳一 (1955) は，久保-富田理論を用いて周波数の大きさに関係なく揺動散逸定理が成り立つことを示した．久保-富田理論の緩和

関数の表式は

$$\phi_{AB}(t)=\frac{1}{\beta}\int_0^{\beta}\mathrm{Tr}[\,\hat{\rho}_{\mathrm{eq}}\hat{A}(t-i\hbar\lambda)\hat{B}]d\lambda \tag{6.34}$$

で与えられている．ここで緩和関数の対称部分を

$$\phi^{s}_{AB}(t)\equiv\frac{\phi_{AB}(t)+\phi_{BA}(t)}{2}=\frac{\phi_{AB}(t)+\phi_{AB}(-t)}{2}$$

$$=\frac{2}{\pi\omega}\int_0^{\infty}\chi''{}_{sAB}(\omega)\cos(\omega t)d\omega \tag{6.35}$$

と定義する．一方，相関関数は

$$\langle\hat{A}(t)\,;\hat{B}\rangle=\mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}_{\mathrm{eq}}\frac{1}{2}\{\hat{A}(t)\hat{B}+\hat{B}\hat{A}(t)\}\right] \tag{6.36}$$

と定義されるから，カレン・ウエルトンと同様の手続きによって

$$\langle\hat{A}(t)\,;\hat{B}\rangle=2\int_0^{\infty}\cos\omega t\;E(\omega,T)\frac{\chi''{}_{sAB}}{\omega}\,d\omega \tag{6.37}$$

が得られる．これは，(6.33a) 式と同等である．

一般に，輸送係数が流束演算子の時間相関関数で表わされることを第一種の揺動散逸定理という．上で示したようにこの定理は，ハミルトン力学系で散逸現象と独立に証明されるのであるが，一定の条件下でなら散逸系の線形現象に対しても適用可能な現象論なのである．この物理理論的特徴は，気体法則は理想気体系に対して証明され，ある条件下で実在気体の解析に適用されることと同様である．気体の個性は単に気体分子の質量をとおして現れるのみであったが，今度は物理系の個性は系のハミルトニアン $\mathcal{H}$ を介して捉えられることになった．古典的熱力学は理想気体と実在の熱機関の研究を通じて完成し，より具体的な熱力学過程に適用されるにしたがって発展してきた．同様にして，揺動散逸定理に基礎をおいて不可逆過程の統計力学は展開されることになった．

第 1 種の揺動散逸定理は，次の節で示すように久保亮五によって一般化されたのであったが，基本的には系のハミルトニアンの役割によって自動的に演繹されるためにより一般的な観点からの分析が行われることがなかった（堀 淳一の著書（1977）参照）．

6-5 節　久保亮五の応答関数の方法

久保亮五（1957）は，ボルツマンの方程式は「近似的方程式」であるからこれを用いる不可逆過程論は近似論にすぎないと考え，近似法に依存しない統計力学的方法を提案した．この方法は，今日では「久保の線形応答理論」と呼ばれている．

時間に依存する摂動が加えられた時の系の運動方程式は

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho(t)=[\hat{\mathscr{H}}-\hat{A}\cdot X(t),\rho(t)] \tag{6.38}$$

である．初期条件は，$\rho(t\longrightarrow-\infty)=\rho_{\mathrm{eq}}\equiv e^{-\beta\mathscr{H}}/\mathrm{Tr}e^{-\beta\mathscr{H}}$ とする．この方程式を摂動の 1 次までとる近似で解くと展開式

$$\rho(t)=\rho_{\mathrm{eq}}-\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t}e^{-i\mathscr{H}(t-s)/\hbar}[\hat{A},\rho_{\mathrm{eq}}]e^{i\mathscr{H}(t-s)/\hbar}X(s)ds \tag{6.39}$$

が得られる．これを用いて力学変数 $\hat{B}$ の平均値を求めると

$$\begin{aligned}\langle\hat{B}(t)\rangle&\equiv\mathrm{Tr}[\rho(t)\hat{B}]\\&=-\frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}\left[\int_{-\infty}^{t}[\hat{A},\rho_{\mathrm{eq}}]\hat{B}(t-s)X(s)ds\right]\end{aligned} \tag{6.40}$$

となる．したがって，応答関数は

$$\phi_{BA}(t)=-\frac{1}{i\hbar}\mathrm{Tr}[\hat{A},\rho_{\mathrm{eq}}]\hat{B}(t) \tag{6.41}$$

としてよいことが分かる．しかし，物理理論として基礎式（6.40）を見ると，それはまだ別々に定義される 2 つの概念，物理量の時間平均値と応答関数，の関連性を表わす法則に昇華していない．このテーマは，第 8 節で取り扱う．

緩和関数は

$$\Phi_{BA}(t)=\lim_{\varepsilon\to 0}\int_{t}^{\infty}\phi_{BA}(s)e^{-\varepsilon s}ds \tag{6.42}$$

と定義される．一方，相関関数は

$$\Psi_{BA}(t)=\frac{1}{2}\mathrm{Tr}[\rho_{\mathrm{eq}}(\hat{A}\hat{B}(t)+\hat{B}(t)\hat{A})] \tag{6.43}$$

によって定義される．

以上の方法で求められた輸送係数の時間関数表現が熱力学で期待されるよう

な諸性質を有するかどうかが次の課題となった．不可逆性の現われ方について久保亮五は次のように主張している：アーベルの定理によって

$$\lim_{t\to\infty}\phi_{BA}(t)=\lim_{\varepsilon\downarrow 0}\varepsilon\int_0^{\infty}\phi_{BA}(t)e^{-\varepsilon t}\,dt \tag{6.44}$$

である．この極限は，左辺が存在する場合にのみ存在する．一方，現象の不可逆性の定義は，

$$\lim_{t\to\infty}\phi_{BA}(t)=0 \tag{6.45}$$

によって与えられる．これは，ポアンカレの再帰定理を破ることに対応する．

この証明において大切な点は，緩和関数が巨視的な輸送係数の定義として用いられている点である．これはオンサガーの「ゆらぎの平均回帰の仮定」に該当する．

久保は，緩和関数と応答関数の間の一般的関係を証明し，それらを揺動散逸定理の一般化と呼んだ．また，彼はオンサガーの相反関係を緩和関数の一般形から証明した．これは外場に伴う応答と熱平衡状態におけるゆらぎの間に存在する一般的性質から証明された．しかし，ここで重要な役割を担っている物理量は，系のハミルトニアンであることに気づく．すなわち，物理量の時間発展は系のハミルトニアンによって支配される一方で熱平衡状態を記述するアンサンブルもまたハミルトニアンによって決定される論理構造になっているのである．

久保亮五と鈴木増雄（1968）は，上に述べた論理構造の特徴は古典系においても同様に成り立っていることを証明した．一般に巨視的系の運動は，粗視化の操作の結果，確率過程として表現することが可能になる．例としてイジング・スピン系を考えてみよう．スピンの配位に関する確率を時刻 t に $P[s_1, s_2, \cdots, s_N\,;\,t]$ とすると $(s_j=\pm 1, j=1, \cdots, N)$ マスター方程式は

$$\frac{d}{dt}P[s_1, s_2, \cdots, s_N\,;\,t]=\Gamma_0 P[s_1, s_2, \cdots\cdots, s_N\,;\,t] \tag{6.46}$$

と書ける．ただし，

$$\Gamma_0 P=\sum_j \Gamma_j^0 P\equiv\sum_j\{-W_j(s_j)P[s_1, \cdots, s_j, \cdots, s_N\,;\,t]$$
$$+W_j(-s_j)P[s_1, \cdots, -s_j, \cdots, s_N\,;\,t]\}, \tag{6.47a}$$

$$\Gamma_1 P = \sum_j \{ -\Delta W_j(s_j) P[s_1, \cdots, s_j, \cdots, s_N ; t]$$
$$+ \Delta W_j(-s) P[s_1, \cdots, -s_j, \cdots, s_N ; t] \} \qquad (6.47\text{b})$$
$$\Delta W_j(s_j) = W_j^H(s_j) - W_j(s_j) = -\mu\beta H_j(t) s_j W_j(s_j) \qquad (6.47\text{c})$$

とする．線形応答を求めるには定常確率分布の存在を条件として $W_j(s_j)$ はスピン s_j が反転する確率であり，$\Delta W_j(s_j)$ は磁場 H の影響によるその変化である．

$$P = P_0 + \Delta P, \quad \frac{d}{dt} P_0 = \Gamma_0 P_0 = 0 \qquad (6.48)$$

とおく．マスター方程式を書き直すと

$$\frac{d}{dt} \Delta P = \Gamma_0 \Delta P - \mu\beta \sum_j (\Gamma_j^0 s_j P_0) H_j(t) \qquad (6.49)$$

となる．この方程式の解は

$$\Delta P[(s) ; t] = -\mu\beta \int_{-\infty}^{t} e^{\Gamma_0(t-t')} \sum_j \Gamma_j^0 s_j P_0 H_j(t') dt' \qquad (6.50)$$

である．したがって，$t > 0$ における平均磁化は

$$\langle \Delta M_k(t) \rangle = -\mu\beta \int_{-\infty}^{0} \sum_j \sum_{(s)} \left\{ \frac{d}{dt} [M_k e^{\Gamma_0(t-t')} s_j P_0] \right\} H_j(t') dt'$$
$$= -\beta \sum_j \int_{-\infty}^{0} \left[\frac{d}{dt} \langle M_j(t') M_k(t) \rangle_{\mathrm{eq}} \right] H_j(t') dt' \qquad (6.51)$$

で与えられる．この結果は，応答関数が熱平衡状態での磁化のゆらぎの相関で表わされることを示している．すなわち，揺動散逸定理である．ここでも明らかなように，ゆらぎの力学とアンサンブルはどちらも演算子 Γ_0 によって決定されていることが証明法の基礎に据えられている．

上に示した論理形式には，用いる時間スケールに関して単に形式的ではない本質的な相違が隠されていたことに久保亮五と鈴木増雄は気づかなかった．この点は，次の節で詳しく検討される．

久保の線形応答理論は，現象論としての揺動散逸定理を前提条件として出発し，それがハミルトン力学系における時間相関関数と緩和関数の間の一般的関係の特殊な関係であることを証明したのである．序論に記しておいたように，中嶋貞雄はこの事実を「現状の線形応答理論は，揺動散逸定理が成立するよう

に構築されている」と考えている．確かにその通りであるが，与えられた「前提としての揺動散逸定理」と微視的理論によって「証明された揺動散逸定理」とは物理的内容の深まりにおいて全く異なっている点を見落としてはならない．この方法の利点は観測する物理現象の微視的（分子論的）描像を明確にし，種々の現象の本質に直接入り込めることにある．この立場から久保亮五（1955）は，一般化された揺動散逸定理は量子論特有の性格を反映し散逸現象の存在と無関係に成り立つ点を強調した．久保の主張は，「不可逆性の理論においては時間相関関数の表現以外のどこかに確率の介入を求めなければならない」という点に集約できよう．この点は，ボルツマン理論に対するロシュミットの反論と統計力学の建設における役割は同じである．彼の証明法には，対称化積による時間相関関数が導入されなければならなかった．この関数は 2 時刻における観測値そのものの相関ではない点が本質的である．久保理論では時間相関関数と緩和関数の関係を対称部分と反対称部分に分けて考察するのであるが，散逸とは情報の縮約に関係するという事実に照らして考えるなら，どの内容が情報の縮約に敏感であり，どの部分がそのことに鈍感であるかまで解析する必要があった．不可逆過程の統計力学にとっては，これらが次の理論段階での主なテーマであった．

6–6 節　線形応答理論の変分原理

久保亮五は，理論の本質的部分を的確に抽出して線形応答理論を完成させた．久保の方法論は，数理的方法を重視する方法であり高橋秀俊や伏見康治らとある面で共通するものであった．一方，中野藤生は「線形応答理論は舞台での主役にだけスポットを当てた理論であり，不可逆性に関する物理はことごとく黒子に任せているという意味で現象論である」とみなしていた．たとえば，現象に照らして考えると，不可逆的に発生するジュール熱を環境に放出しなければならないがこのことをハミルトニアンに含めて記述することは一般には不可能である．では，なぜ線形応答的な理論が有効であるかといえば，主役たちの演ずる不可逆過程は，熱平衡状態の近傍に限れば，環境との相互作用の詳細に左右されないという経験的事実があるからである．これは，熱力学第 0 法則の拡

張とみなされよう．

伊豆山健夫（1961.1）は，久保理論のダイアグラム法を展開し，たとえば電場の場合には電子間力によって遮蔽効果を考慮すると，久保理論では電子間力と同時に外部電場と電子に作用する電場との差を無視することが必要であることを証明した．電磁気学の知識をもちいるなら，電気変位 **D** を電場 **E** でおき換えると同時にクーロン相互作用を無視するということである．ほとんど同じ時期に中野藤生（1960.12）は，2 時間相関関数の連立方程式に近似を導入する立場からこの問題を解析している．これが久保理論の現象論的要素の第 2 の部分である（第 9 節参照）．

不可逆過程論にはエントロピー増大則の定式化という課題があり，不可逆性の根源にまで踏み込んだ考察が必要になってきた．ここで大切な点は，(1) 一般に熱力学的原理というものは実験事実の一般化であって論理的に第一原理から証明される性格のものではない，および (2) 熱力学の法則を力学法則よりも低級なものと考えてはならない，ということである．物理現象の因果関係を力学的因果関係の枠内に閉じ込めてしまうことは不可能なのである．巨視的階層には固有の因果律が存在すると考えなければならない．

解析力学における変分原理の重要性に鑑みて，熱力学における変分原理を考察することには原理的有用性が認められる．2-4節で気体運動論における最大原理について述べた．小野 周（1954）はエントロピー生成を扱う変分原理を提案して，チャップマン-エンスコッグの方法の物理的意味を論じ，熱力学との関連性について分析している．この章の第 3 節では梅田-コーラー-ゾンドハイムの変分原理について解説した．中野藤生（1959, 1963）は，線形応答理論に対する次のような変分原理を提案した．

2-4節の方法に習って，フォン・ノイマン方程式（6.38）の外場に関する 1 次近似解を

$$\rho(t)=\rho_{\mathrm{eq}}+\frac{1}{\beta}\int_0^\beta \rho_{\mathrm{eq}}\hat{\Phi}(t-i\hbar\lambda)d\lambda \tag{6.52}$$

とおくと，(6.38) 式は

$$\frac{\partial\hat{\Phi}}{\partial t}-\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}},\hat{\Phi}]=\hat{j}_A\cdot X(t)\quad\left(\hat{j}_A=\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}},\hat{A}]\right) \tag{6.53}$$

と書き直される．$\mathscr{H}$ は，全ハミルトニアンであり，熱浴系となる部分系のハミルトニアンと相互作用を含む．

ここで散乱理論に習って次の 2 つの過程を考察する：

$$(1)\quad X(t)=Xe^{\varepsilon t},\quad \lim_{t\to-\infty}\rho(t)=\rho_{\mathrm{eq}}\quad (t<0), \tag{6.54a}$$

$$(2)\quad X(t)=Xe^{-\varepsilon t},\quad \lim_{t\to\infty}\rho(t)=\rho_{\mathrm{eq}}\quad (t>0) \tag{6.54b}$$

ここで $\varepsilon>0$ とする．これに対応して，

$$(1)\quad \hat{\Phi}(t)=\hat{\Phi}^{(+)}e^{\varepsilon t}\quad (t<0), \tag{6.55a}$$

$$(2)\quad \hat{\Phi}(t)=\hat{\Phi}^{(-)}e^{-\varepsilon t}\quad (t>0) \tag{6.55b}$$

とおく．次に，演算子 L_ε を

$$L_{\pm\varepsilon}\hat{\Phi}^{(\pm)}\equiv\pm\varepsilon\hat{\Phi}^{(\pm)}+i[\mathscr{H},\hat{\Phi}^{(\pm)}] \tag{6.56}$$

で定義すると，(6.53) 式は

$$L_{\pm\varepsilon}\hat{\Phi}^{(\pm)}=\hat{j}_A\cdot X \tag{6.57}$$

と書かれる．

ここで内積を

$$(\hat{A},\hat{B})=(\hat{B},\hat{A})\equiv\frac{1}{\beta}\int_0^\beta\mathrm{Tr}[\rho_{\mathrm{eq}}\hat{A}\hat{B}(-i\hbar\lambda)]d\lambda \tag{6.58}$$

と定義する．これはカノニカル積と呼ばれるものである．この内積は，第 2 章の (2.30b) のような条件を満たしていることは容易に確かめられる．定義から

$$(\hat{\Phi},L_\varepsilon\hat{\Psi})=-(\hat{\Psi},L_{-\varepsilon}\hat{\Phi}) \tag{6.59}$$

であることが証明される．

これだけの準備をしておくとフォン・ノイマン方程式に対する変分原理（停留値問題）は次のように定式化される：

変分関数

$$W[\hat{\Psi}^{(+)};\hat{\Psi}^{(-)}]\equiv(\hat{\Psi}^{(+)}-\Psi^{(-)},j_A\cdot X)+(\hat{\Psi}^{(-)},L_\varepsilon\hat{\Psi}^{(+)}) \tag{6.60}$$

が演算子 $\Psi^{(\pm)}$ を変分量として停留値をとるようにせよ．

ここで変分演算子の空間は，(6.58) 式を満たすものに限定される．($\hat{\Phi}^{(+)}$,

$\hat{J}_A^{(-)}\cdot X)$ は，(6.22) 式の量子力学的形式であるが，$(\hat{\Phi}^{(+)}, L_\varepsilon\hat{\Psi}^{(-)})$ の方は (6.21) 式に該当する量ではないことに注意しなければならない．

この変分問題の解が (6.53) 式であることは簡単に証明できる．変分関数の停留値は

$$W[\hat{\Phi}^{(+)};\hat{\Phi}^{(-)}]=(\hat{\Phi}^{(+)}, \hat{j}_A\cdot X)-(\hat{\Phi}^{(-)}, \hat{j}_A\cdot X) \tag{6.61}$$

になっている．応答流束は

$$J_A^{(\pm)}=(\hat{\Phi}^{(\pm)}, \hat{j}_A) \tag{6.62}$$

であるから，停留値 $(\hat{\Phi}^{(+)}, \hat{j}_A\cdot X)=-(\hat{\Phi}^{(-)}, \hat{j}_A\cdot X)$ はエントロピー生成を表わしている．線形応答理論が不可逆過程の理論であることが，ここにきて明瞭になった．

ここで中野の変分原理の理論的意義について述べておきたい．(1) 彼の定義した変分関数 $W[\hat{\Phi}^{(+)};\hat{\Phi}^{(-)}]$ は，時間進行に関して正の向きと負の向きという現象の段階では決して両立することのない 2 つの基本的要素を含んでいる．しかし，現象の段階はこの変分関数の停留値を対象とするので，時間に関して一方のみが実現されるのである．すなわち，つぎの対応関係が見られる：

変分関数 $W[\hat{\Phi}^{(+)};\hat{\Phi}^{(-)}]$ $\Longleftrightarrow$ 量子力学的状態

停留値 $\Longleftrightarrow$ 観測値

(2) 第 2 の点は停留値問題と極値問題の相違に関するものである (7-2, 7-3 項参照)．良く知られているように力学のハミルトン原理は前者に属し，変分原理から求められる正準方程式は当然，時間反転に関して対称的である．一方，熱力学は常に極値問題として定式化される．この意味でフォン・ノイマン方程式に関する中野の変分原理は，形式的にはエントロピー生成の式（＝単位時間あたりの仕事率）を求めることに成功しているが，量子力学で扱う停留値問題であって真に不可逆過程の理論になっていない．しかし，線形応答理論の変分原理には時間の向きの異なる 2 つの概念の両立が本質的であることを示した点は強調されなければならない．

6-7 節　線形応答理論と熱力学の関連

前節でフォン・ノイマン方程式に対する変分原理について解説し，この変分

原理が不可逆過程の熱力学に関係することを示唆しておいた．しかし，中野の変分原理は停留値問題であり熱力学の極値問題と本質的に異なる概念である．この節では，この相異の物理的内容について考察する．

6-7-1　梅田-コーラー-ゾンドハイムの変分原理とオンサガーの変分原理

梅田-コーラー-ゾンドハイムの変分原理は，気体運動論的階層の問題に適用される極値問題であるから，オンサガーの熱力学的変分原理とは物理的内容が異なる．この項ではこれら 2 つの原理の関連について考察する．

(6.22) 式における変数を

$$X=\sum_k X_k j_k \tag{6.63}$$

と書くことにする．ただし，散逸流束は

$$J_k=\langle \Phi_k, j_k\rangle \quad (k=1, 2, \cdots, n\gg f) \tag{6.64}$$

で与えられるとする．ただし，内積は次の式で定義する：

$$J_k=\langle \Phi_k, j_k\rangle=-\sum \frac{\partial f_{\mathrm{eq}}(k)}{\partial E_k}\Phi_k\cdot\Psi_k. \tag{6.65}$$

変分量 Φ_k は (6.16) 式によって定義された量である．

次に，変分関数の組 $\{\phi_i\,;\,i=1, 2, \cdots, f\}$ を用いて

$$\Phi_k=\sum_{i=1}^{f} X_i\phi_i(k) \tag{6.66}$$

とおく．ここで変分関数 $\phi_i(k)$ は未定のものとして導入される．あるいは，変分空間を (6.66) 式で制限された部分空間に限定するのである．(6.22) 式の右辺は気体運動論の階層の情報が含まれていることに注意すれば，この定義は変分原理の段階での情報の縮約という操作に対応することが分かる．(6.66) 式は，局所平衡の仮定に対応する．この形式に制約された分布関数を用いてエントロピーを求めると，それはギブスの関係式を満たしていることが確かめられる．

これらを変分原理 (6.23) に代入すると

$$\delta\{\langle\Phi, L\Phi\rangle-2\langle\Phi, X\rangle\}=\sum_{i,j=1}^{f} X_iX_j\delta\{\langle\phi_i, L\phi_j\rangle-2\langle\phi_i, j_j\rangle\}=0 \tag{6.67}$$

が得られる．極値問題の解は

$$L\phi_i = j_i \quad (i=1, 2, \cdots, f) \tag{6.68}$$

で与えられる.

輸送係数を

$$L_{ij} = \langle \phi_i, L\phi_j \rangle \tag{6.69}$$

と定義すると変分原理（6.67）は

$$\delta\{\langle \Phi, L\Phi \rangle - 2\langle \Phi, X \rangle\} = \delta\left\{\sum_{i,j=1}^{f} J_i J_j (L^{-1})_{ij} - 2\sum_{i=1}^{f} X_i J_j\right\} = 0 \tag{6.70}$$

と書き直される. これがオンサガーの変分原理である. 気体運動論の階層の理論と熱力学的階層の理論との関係は,（6.66）式による「情報の縮約」によって表わされるのである.

6-7-2　停留値問題と極値問題

磁場が存在する場合の変分原理について考察する. ボルツマン方程式は,（6.68）式の形式で表わされるが, 磁場 $\boldsymbol{H}$ の効果を考慮するためには

$$(L+M)\phi = j \tag{6.72a}$$

と書くのが便利である. ただし,

$$(M\phi)_k = -\frac{e}{m}(\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{H}) \cdot \nabla_k \phi_k \tag{6.72}$$

である. この演算子は

$$\langle \Psi, M\phi \rangle = -\langle \phi, M\Psi \rangle \tag{6.73}$$

という性質をもち, 演算子 $L+M$ は正定値でない. それゆえ, 変分関数を時間反転に関してパリティが正の部分と負の部分に分けて考察しなければならない：

$$\phi = \phi^{(e)} + \phi^{(o)}. \tag{6.74}$$

この定義式を（6.71）式に代入すると

$$L\phi^{(e)} + M\phi^{(o)} = j, \quad L\phi^{(o)} + M\phi^{(e)} = 0 \tag{6.72b}$$

となる. この条件を用いて, 変分関数の空間をパリティが正の部分に限定（すなわち, 情報を縮約）すると

$$\Lambda\phi^{(e)} = j \quad (\Lambda = L - ML^{-1}M) \tag{6.75}$$

が得られる．演算子 L の逆演算子をあらかじめ求めておかなければならない．しかし，新しく定義された演算子 Λ は，正定値性を備えている．したがって，(6.75) 式に対する変分原理は

$$\delta\{\langle\phi, \Lambda\phi\rangle - 2\langle\phi, j\rangle\} = 0 \tag{6.76}$$

で与えられ，この原理は極値問題であることが分かる．情報を縮約によって，停留値問題が極値問題に還元されたのである．注目すべきことは，この手続きが「近似理論の導入」ということと無関係である点である．

6-7-3　量子力学的極値問題

中野藤生と服部真澄（1990）は，線形応答理論に対する中野の変分原理も梅田-コーラ-ゾンドハイムの変分原理と同じ形式に還元できることを示した．今度は，内積を

$$\langle\hat{\Phi}|\hat{\Psi}\rangle = -\frac{1}{\beta}\int_0^\beta \mathrm{Tr}[\,\bar{\Phi}\rho_{\mathrm{eq}}\hat{\Psi}(-i\hbar\lambda)]\,d\lambda \tag{6.77}$$

と定義する．ただし，$\bar{\Phi}$ は $\hat{\Phi}$ の時間反転演算子である．

この内積を用いて変分関数 (6.54) を書き直すと停留値問題の変分関数は

$$W[\hat{\Phi}] = \langle\hat{\Phi}|L_\varepsilon\hat{\Phi}\rangle - \langle\hat{\Phi}|\hat{j}_A\cdot X\rangle - \langle\hat{j}_A\cdot X|\hat{\Phi}\rangle \tag{6.78a}$$

と書かれる．ここで，変分演算子を

$$\hat{\Phi} = \hat{\Phi}' + \hat{\Phi}'', \quad \bar{\Phi} = -\bar{\Phi}' + \hat{\Phi}'' \tag{6.79}$$

と 2 つのカテゴリーに分解する．時間反転に関して対称部分は反対称部分を用いて

$$\Phi'' = \frac{i}{\hbar\varepsilon}[\Phi', H] \tag{6.80}$$

と表わすことができるから，これを利用して情報の縮約を行うと変分関数 (6.78a) は次のように書き直される：

$$W[\hat{\Phi}'] = \langle\hat{\Phi}'|\tilde{L}_\varepsilon\hat{\Phi}'\rangle - 2\langle\hat{j}_A\cdot X|\hat{\Phi}'\rangle, \tag{6.78b}$$

$$\tilde{L}_\varepsilon\Phi = \frac{1}{\hbar^2\varepsilon}\{[\hat{H}, [\hat{H}, \Phi]] + \hbar^2\varepsilon^2\Phi\}. \tag{6.78c}$$

新しく定義された演算子 $\tilde{L}_\varepsilon$ には正定値性が備わってきたので，この変分関数を用いて停留値問題に代って極値問題が定式化される仕組は前項に示した通りである．時間反転に関して対称な自由度を消去するにあたっては，(6.80) 式

を解いておかなければならないが，(6.80）式は時間に関する微分方程式であるから，これの一般解を求める際に初期条件（ないし最終条件）を設定しなければならない．このことによって時間反転対称性が（6.78b）式では破れている．この数学的手続きが新しい変分原理に措定されているのである．

時間反転対称性を利用して情報の縮約を行うことで，不可逆性と無関係であった量子力学的変分原理が極値問題に還元されたのである．この章の第5節において，線形応答の久保理論によって揺動散逸定理が散逸過程を含まない領域にまで拡張できることを示した．このことを変分原理の見方から解釈すると次のようになる：散逸すなわち不可逆過程に無関係な部分とは力学的部分でありこの部分は変分原理の停留値問題の解に該当する．かくして力学情報の縮約に伴ってこの種の非散逸部分が除かれ，微視的動力学の階層での不可逆過程の理論が組み立てられるのである．

不可逆過程論における情報の縮約という概念は，分布関数の粗視化といった概念と混同されがちであるが，ここで展開した情報の縮約は，どのような近似理論とも無関係であり，統計力学的で厳密な手続きであることを強調しておく．

この節で得られた事柄を一般化すると次のようになろう：線形の不可逆現象の理論は，普遍的な論理，すなわち変分原理をとり，個々の現象の物理は状態変数空間と力学的演算子 L の構造に反映するのみである．このような論理構造こそが気体法則の認識に始まる熱力学の方法論の本質である．

6-8 節　応答理論の非線形現象への拡張

外場に対する応答の非線形理論の展開は，久保理論が発表された直後に谷憲輔（1958）によって試みられた．非線形応答を議論するときの問題点の1つは，定常状態の定義である．線形応答理論にならって，無限の過去には熱平衡状態にあった系に外場が加わりその結果として定常状態が実現すると考えるのである．しかし，そのようにして得られる定常状態は一意的ではなく，一般には境界条件に依存せざるを得ない．また，線形応答理論におけるハミルトニアンのように力学とアンサンブルとを決定している1つの物理量を見つけることもで

きない．したがって，非線形領域の理論は線形応答理論のような形式を備えることはできない．バーナード・カレンの理論によって，揺動散逸定理の拡張が試みられた．また，ペーターソンは微分型の輸送係数を導入した．

非線形応答の方法は形式的であるので，ここでは筆者（1989）が提案した方法について簡単に触れておく．まず，フォン・ノイマン方程式（6.38）は

$$\frac{d}{dt}\log\rho(t)+\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}}-\hat{A}X_\lambda(t),\log\rho(t)]=0,$$
$$\hat{A}X_\lambda(t)\equiv\sum_i\hat{A}_iX_i(\lambda^2t) \tag{6.81a}$$

と同等である．ここで外場の時間スケールは力学の時間スケールと異なることを強調するためにスケール・パラメータ λ^2 を導入した．この方程式の解を

$$\log\rho(t)=\log\rho_{\rm eq}+\hat{\Phi}(t) \tag{6.82}$$

の形式に書くと

$$\frac{d}{dt}\hat{\Phi}(t)+i\hbar[\hat{\mathscr{H}}-\hat{A}X_\lambda(t),\hat{\Phi}(t)]=i\hbar\beta[\hat{\mathscr{H}},\hat{A}]X_\lambda(t) \tag{6.81b}$$

を満たすことが分かる．(6.81b) 式の形式解は

$$\hat{\Phi}(t)=\beta\int_{-\infty}^{t}U(t,s)\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}},\hat{A}]U^{-1}(t,s)X_\lambda(s)ds \tag{6.83}$$

で与えられる．ただし，ユニタリー発展演算子 $U(t,s)$ は方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}U(t,s)=-i(\hat{\mathscr{H}}-\hat{A}X_\lambda(t))\mathscr{H}(t,s),\quad U(t=s,s)=1 \tag{6.84}$$

の解である．定義から分かるように演算子 $\hat{\Phi}(t)$ は，カノニカル・アンサンブルの動力学的性質を表わしている．

この形式の1つの特徴は，流束の表現が次の公式で求められる点にある：

$$\mathrm{Tr}\left[\rho(t)\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}},\hat{B}]\right]=\frac{1}{\beta}\mathrm{Tr}\left[\rho(t)\frac{i}{\hbar}[\hat{\Phi}(t),\hat{B}]\right]. \tag{6.85}$$

これは，形式解（6.83）の特性から求められる外場の強さに無関係に厳密に成り立っている公式である．解をこの式に代入すれば久保の相関関数公式の拡張が得られる．左辺には流束の平均値が現われ，右辺にはアンサンブルの動的性質とゆらぎの相関という別個の概念が自動的に現われることが分かる．この公式においては，系のハミルトニアンと密度行列を無関係に取り扱うことは許されない．外場による流れに関する応答とゆらぎの相関の関連性を示す一般公式

である．(6.85) 式の左辺の線形近似から応答関数が定義され，右辺の線形近似からゆらぎの相関に関する近似式が得られるから，線形応答の久保理論が再現される．

形式解 (6.83) は，中野の変分原理にヒントを得て求めたものであるが，この形式はエントロピー生成を求めるときに便利であることが分かる．不可逆性の根拠を確かめるために次のように定義される相対エントロピーを導入する：

$$S[\rho(t)|\rho_{\mathrm{eq}}]=\mathrm{Tr}[\rho(t)\{\log\rho(t)-\log\rho_{\mathrm{eq}}\}] \quad (k\equiv 1)$$
$$=\mathrm{Tr}[\rho(t)\hat{\Phi}(t)]\geq 0. \tag{6.86}$$

エントロピー生成は

$$P(t)=\frac{d}{dt}S[\rho(t)|\rho_{\mathrm{eq}}] \tag{6.87}$$

で与えられるが，これは力学的情報をくまなく取り込んだ形式であるから常に正であるとは限らない．しかし，適当な粗視化を行った後の平均的なエントロピー生成

$$\overline{P}=\lim_{\varDelta t\to\infty}\frac{1}{\varDelta t}\int_0^{\varDelta t}P(t+s)ds=\lim_{\varDelta t\to\infty}\frac{1}{\varDelta t}S[\rho(t+\varDelta t)|\rho_{\mathrm{eq}}]\geq 0 \tag{6.88}$$

は，常に非負であることなら証明できる．力学的にみるとエントロピーは増えることもあれば減ることもあるが，平均的には増大するという思想がこれで証明されたことになる．

上に展開した方法は，熱的擾乱に対する応答理論と関係する．(6.83) 式を条件

$$[\hat{\mathscr{H}}(0),\hat{\mathscr{H}}]=\frac{1}{\beta}[\hat{\Phi}(0),\hat{\mathscr{H}}]\cong 0 \quad \left(\hat{\mathscr{H}}(0)=\hat{\mathscr{H}}-\frac{1}{\beta}\hat{\Phi}(0)\right) \tag{6.89}$$

の下で書き直すと近似的に

$$\hat{\Phi}(t)=\hat{\Psi}(t)+\phi(t), \tag{6.90a}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\Psi}(t)+\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}}(0),\hat{\Psi}(t)]=0, \tag{6.90b}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\phi}(t)+\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}}(0),\hat{\phi}(t)]=\frac{i\beta}{\hbar}[\hat{A},\hat{\mathscr{H}}(0)]X_\lambda(t) \tag{6.90c}$$

が得られる．(6.89) 式は，時刻 $t=0$ の定常状態は無限に過去の熱平衡状態と準静的過程によって到達され得るものに限定する条件と考えることができる．

また，用いられた演算子の巨視性は

$$[\hat{A}_i, \hat{A}_j] \approx 0 \tag{6.91}$$

と条件づけることによって表現される．この点に関しては，ヴァン・カンペンの研究（1954）がある．

$\hat{\phi}(t)$ を摂動による定常状態からの外れを表現する演算子と見なすと，

$$\hat{\Psi}(t) \Longleftrightarrow \rho_{\mathrm{eq}}, \quad \hat{\mathscr{H}}(0) \Longleftrightarrow \hat{\mathscr{H}} \tag{6.92}$$

の対応関係があるので，線形応答と同様の理論展開が可能になる．すなわち，有効ハミルトニアン $\hat{\mathscr{H}}(0)$ が，力学と同時にゆらぎのアンサンブルを決定する 2 つの理論の構造に理論的同型性が認められる．したがって，揺動散逸定理も形式的に見れば定常状態にまで拡張できる可能性がある．しかし，このような同型性とは単なる表面上の普遍性に過ぎず，たとえ首尾一貫したものであってもその概念が曖昧である限り，実験で試すことのできるような新しい結果を導くことはできていない．定常状態の定義には依然として未解決の課題が残っているからには，非線形現象に関する現象論を確立する課題をわれわれは第一に優先しなければならない．

6-9 節　量子化された外場に対する応答理論

久保の線形応答理論の外場は，ゆらぎのない巨視的な場であることを前提にしている．豊沢豊（1959）は，電磁場が量子化されている場合でも物質系が熱平衡状態にあるなら，長時間平均をとるとき「久保の公式」が得られることを示した．

物質系（ハミルトニアンを $\hat{\mathscr{H}}$ とする）と光子系が相互作用しているとして，全系のハミルトニアンを

$$\hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{tot}} = \hat{\mathscr{H}} + \hat{\mathscr{H}}_R + \hat{V}_{\mathrm{int}} \tag{6.93}$$

とする．ただし，

$$\hat{H}_R = \sum_{k,\mu} \hbar\omega_k b^*_{k,\mu} b_{k,\mu} \quad (\omega_k = ck), \tag{6.94a}$$

$$\hat{V}_{\mathrm{int}} = \hat{V}_1 + \hat{V}_2, \tag{6.94b}$$

$$\hat{V}_1 = -\sum_{k,\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_k}} (\boldsymbol{e}_{k,\mu} \cdot \boldsymbol{j}_{k,\mu})(\hat{b}_{k,\mu} + \hat{b}^*_{-k,\mu}), \tag{6.94c}$$

$$\hat{V}_2:\ 2\text{光子過程の相互作用} \tag{6.94d}$$

である．$\hat{\boldsymbol{j}}_k$ は電流演算子であり，$\boldsymbol{e}_{k,\mu}$ は光子の偏りベクトルである．

全系の密度演算子の初期値を

$$\rho(t=0)=\rho_{\rm eq}\cdot\rho_R \tag{6.95}$$

として，

$$[\hat{A},\hat{\mathscr{H}}]=0,\quad [\hat{A},\hat{b}^*_{k,\mu}\hat{b}_{k,\mu}]=0 \tag{6.97}$$

を満たす，系の保存量の運動を調べることにする．光子数の平均値は

$$n_{k,\mu}\equiv{\rm Tr}^{(R)}[\rho_R b^*_{k,\mu}b_{k,\mu}] \tag{6.97a}$$

である．これには熱浴の部分と巨視的な入射光子数（$N_{k,\mu}$）が含まれているから

$$n_{k,\mu}=\tilde{n}_{k,\mu}+N_{k,\mu},\quad \tilde{n}_{k,\mu}={\rm Tr}^{(R)}[\rho^{\rm (R)}_{\rm eq}b^*_{k,\mu}b_{k,\mu}] \tag{6.97b}$$

としなければならない．

時刻 t における物理量の平均値は

$$\langle\hat{\dot{A}}\rangle_t\equiv{\rm Tr}[\rho_{\rm tot}(t)i[\mathscr{H}_{\rm tot},\hat{A}]]={\rm Tr}\left[\rho_{\rm tot}(0)e^{i\mathscr{H}_{\rm tot}t/\hbar}\hat{\dot{A}}e^{-i\mathscr{H}_{\rm tot}t/\hbar}\right]. \tag{6.98}$$

この表式に摂動展開法を適用するのであるが，相互作用に二種類あるので1次の過程と2次の過程に分けて計算しなければならない．いま，状態 $|E_l\rangle$ が光子1個を吸収して状態 $|E_m\rangle$ に遷移したとするとエネルギー保存則から

$$\tilde{n}_{k,\mu}e^{-\beta E_l}=(\tilde{n}_{k,\mu}+1)e^{-\beta E_m} \tag{6.99}$$

二次の過程に対する計算は少し煩雑であるので結果のみを記すと

$$\langle\hat{\dot{A}}\rangle^{(1)}_t=\frac{2}{\hbar^2}\sum_{k,\mu}N_{k,\mu}\,{\rm Re}\int_0^t ds\ e^{-i\omega_k s}{\rm Tr}[[\rho,\hat{V}_{-k,\mu}][\hat{A},\hat{V}_{k,\mu}]] \tag{6.100}$$

となる．

電場を光子場で表現するときの電気伝導率は，物質系に発生したジュール熱を光子場のエネルギー密度で割ったものに等しいから，上の公式で $\hat{A}=\hat{H}$ として

$$\sigma_{k,\mu}={\rm Re}\int_0^\beta d\lambda\int_0^\beta dt\ e^{-i\omega_k t}\ {\rm Tr}[\rho\hat{j}_{-k,\mu}(-i\hbar\lambda)\hat{j}_{k,\mu}(t)] \tag{6.101}$$

が得られる．電磁波の位相に関する情報を光子数に限定することで縮約されたので，電気伝導率の虚数部に関する表現は得られない．しかし，これで温度に関する積分が現われる理由は，光子の吸収と放出の差をとることと密接に関係

していることが分かった．このことは第8章で扱う「有限温度のフォック真空状態」の物理的性質に関係することが分かる．2次過程の効果は，光の散乱公式を与えることが示される．注目すべき点は，線形応答の領域でも4つの時刻における4個の電流演算子の積が現われる点にある．それが2個の相関関数の積の形式にまとめられる条件が明確にされる．

第7章

熱的擾乱に対する応答理論

外場による（線形）応答の精神で熱的攪乱に対する（線形）応答を論じるための1つの方法は系のハミルトニアンに仮想的な外場を導入することであった．しかし，われわれは「平衡状態からの離脱」と「平衡状態への回帰」の同一性と差異性を深く分析して進まなければならない．これらのうち後者が熱的攪乱に対する応答理論に本来的に関係している．力学的外場に対する応答理論では，ギブスのアンサンブルが基本的であったが，熱的攪乱に関する応答は流体力学的階層に属する不可逆現象を対象とするので，オンサガーのアンサンブルを基礎に据えなければならない（4-4-2項参照）．

この章では熱的擾乱に関する中嶋貞雄の局所平衡理論を中心に理論の展開のあらすじを述べる．

7-1節　熱平衡状態への回帰と熱平衡状態からの離脱

熱現象の不可逆性は，エントロピーの一方的増大として表現される．あるいは，孤立系においては，「任意の状態から出発しても系の状態はエントロピー最大の状態に向かって変化し，エントロピー最大の状態に達すると変化が止む」と表現される．これは，「熱平衡状態への回帰」と呼ばれる．一方，外力の効果によって系は熱平衡状態から離脱していく．断熱的応答を扱う線形応答理論は，初期状態として熱平衡状態を与えて，そこからの離脱の過程を考察する際にも利用される．この場合，系のエントロピーが減少する過程を考察の対

象にしている．前者は熱力学的分枝と呼び，後者を力学的分枝と呼ぶ．これらの相違の重要性を最初に指摘したのは，非平衡状態での雑音解析を行ったJ. M. リチャードソン（1955）であった．熱平衡状態への回帰と離脱といった向きの異なる過程を理論の対象にするために，線形応答の久保理論では，ある時刻まで断熱的に加えられていた外力を瞬時に取り払いその後は系固有の運動に従って熱平衡状態に回帰する過程を扱う工夫がなされた．これに対して，中野理論では外力による離脱の過程が考察された．線形応答に関する限り両者は同じ結論に導く．離脱の過程と同一の過程を経由して系は熱平衡状態に回帰することが線形応答理論の適用条件である．

熱平衡状態から遠く離れた非平衡状態からの回帰は，いくつかの段階を経て進行する．たとえば，ボゴリューボフの分類に従うと孤立系の場合には，（1）初期の力学的階層，（2）気体運動論的階層，（3）流体力学的階層（局所熱平衡），そして（4）熱平衡状態という分類が可能である．基本的には，（2）$\Longrightarrow$（3）の緩和過程はボルツマンのH定理によって，（3）$\Longrightarrow$（4）の過程は熱力学第2法則によって特徴付けられる．ここでボルツマンのH定理の成立条件について考えてみると，それはボルツマン方程式の衝突項（これは分子的カオスと「条件A」を満たす）の組み立て方に集約されていることが知られている．ところで，衝突不変量（エネルギーや粒子数など）だけで特徴づけられる熱力学的状態には，衝突項からの寄与が存在しないのでH定理の意味での不可逆性を示さない．すなわち，温度差による熱流や化学ポテンシャル差による粒子拡散といった不可逆過程は，ボルツマンのH定理とは別の階層現象ということになる．これらは外場による攪乱ではなく熱的攪乱による不可逆過程であり熱力学第2法則が適用される現象である．これがボルツマンのH定理と熱力学第2法則の間の熱力学的同一性との区別である．

開放系における状況はもっと複雑である．特に，気体運動論的階層より巨視的な領域での現象には，系に課せられている境界条件に依存するさまざまな非平衡定常状態が実現されるはずである．非平衡定常状態といってもほとんど無限定的であるから，われわれはさらに詳細な分類を試みなければならない．どんな非平衡定常状態も境界条件がとり去られると最終的には熱平衡状態に回帰する．この非平衡過程は，（1）非平衡定常状態の列を経由して緩和する過程

と，（2）その他の過程に，大別することができる．前者の過程は，概念的には「準静的過程」の一般化と見なすことができる．局所熱平衡の仮定の下で考察する古典的な非平衡熱力学過程は，局所熱平衡状態の列を経由して平衡状態に回帰する過程を扱っていたことを思い起こすとよい（この章の第5節参照）．

7-2節　熱的不可逆過程

熱伝導や拡散といった典型的な不可逆過程は，これを表現するハミルトニアンが不明であるのみならず力学の詳細な構造にも鈍感であるという意味で熱的不可逆過程である．また，密度や温度の勾配に伴う流束は，系の熱力学的状態に現われた歪を正常に戻す過程，すなわち，熱平衡状態に回帰する過程に関係する．ここでは，系のハミルトニアンの効果として取り扱うことのできない不可逆過程を「熱的不可逆過程」と呼ぶことにする．この種の熱力学的過程に対しても揺動散逸定理は成り立っていると考えられている．しかし，われわれはこの定理の証明にハミルトニアンの二重性を利用することはできない．

熱電気現象の熱力学的考察は，杉田元宜（1948）が進めていた．この現象を統計力学的に考察する場合には格子系の非平衡分布の影響をいかに取り扱うかということが課題の1つであった．武野正三（1956）は非平衡格子系の効果を取り入れたボルツマン方程式を利用してこの問題を扱かい，トムソン係数は正になることも負になることもあり得ることを示した．糟谷忠雄と山田一雄（1957）は，輸送係数の間にケルビンの関係式が成り立っていることを計算によって示した．この研究からは熱的摂動に関する新しい視点が生まれてきた．

磁場の存在する場合，電場と化学ポテンシャルの勾配は，ホール効果に関して一般に等価ではない．糟谷忠雄（1957）は，外力による不可逆過程と熱的不可逆過程は根本的に異なると論じた．久保の線形応答理論の場合には，初期時刻 $t_0(=0)$ の系の状態が $|l\rangle$ であったとすると時刻 t での物理量 $\hat{B}$ の平均値は

$$\langle l|\hat{B}(t)|l\rangle=\langle l|e^{i(\hat{\mathscr{H}}+\hat{V}_{\mathrm{ext}})t/\hbar}\hat{B}e^{-i(\hat{\mathscr{H}}+\hat{V}_{\mathrm{ext}})t/\hbar}|l\rangle \tag{7.1a}$$

で与えられると仮定した．熱的な擾乱の場合には，初期状態 $|l\rangle$ に状態の歪を取り込んでおかなければならない．したがって，われわれが求めなければなら

ない量は

$$\langle \hat{B}(t)\rangle_{\text{non-eq}} = \mathrm{Tr}[e^{-\beta(\hat{\mathscr{H}}+\hat{V}_{\text{ext}})}e^{i\hat{\mathscr{H}}t/\hbar}\hat{B}e^{-i\hat{\mathscr{H}}t/\hbar}]/\mathrm{Tr}[e^{-\beta(\mathscr{H}+\hat{V}_{\text{ext}})}] \qquad (7.1\text{b})$$

である．この量の摂動に関する1次近似は

$$\langle \hat{B}(t)\rangle_{\text{non-eq}} = \mathrm{Tr}[e^{-\beta(\hat{\mathscr{H}}+\hat{V}_{\text{ext}})}\hat{B}] - \int_0^t ds \frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\lambda \langle i[\hat{H}, \hat{V}_{\text{ext}}]\hat{B}(t+i\hbar\lambda)\rangle_{\text{eq}} \qquad (7.2)$$

で与えられる．右辺の第1項は，磁場が存在する場合はゼロにならない．

この方法は，3-3節で扱った中嶋理論と同等である．ここでは，中嶋貞雄(1958）の提案に沿ってもう少し詳しく考察することにする．今度は，特に粒子浴をもつ開いた系の定常過程について考察する．定常過程の強い条件は

$$i[\hat{\mathscr{H}}, \rho]=0 \qquad (7.3)$$

である．粒子密度の勾配は，境界条件として扱わなければならない．

粒子密度の演算子は

$$\hat{n}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}} n_{\boldsymbol{k}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \qquad (7.4)$$

と書かれる．平均密度は

$$\langle \hat{n}(\boldsymbol{r})\rangle = \mathrm{Tr}[\rho\hat{n}(\boldsymbol{r})] \qquad (7.5)$$

であるが，この式の左辺の値は与えられていると考えて（7.3）式を解く必要がある．この条件を満たす（7.1）式の近似解の1つは局所熱平衡分布

$$\rho_{\text{loc}} = \exp\left[F + \mu\hat{N} - \beta\hat{\mathscr{H}} + \sum_{\boldsymbol{k}\neq 0}\mu_{\boldsymbol{k}}\right] \qquad (7.6\text{a})$$

である．F は規格化定数である：$\mathrm{Tr}\rho_{\text{loc}}=1$．$\mu$ は化学ポテンシャルである．粒子数演算子 $\hat{N}$ は $\mathscr{H}$ と可換である．

（7.3）式の解を

$$\rho = \exp[F + \mu\hat{N} - \beta\hat{\mathscr{H}} + \sum_{\boldsymbol{k}\neq 0}\mu_{\boldsymbol{k}}\hat{n}_{-\boldsymbol{k}} + \hat{\boldsymbol{\Phi}}] \qquad (7.7)$$

と書き，(7.7）式に含まれている定数を

$$\mathrm{Tr}[\hat{A}_i\rho] = \mathrm{Tr}[\hat{A}_i\rho_{\text{loc}}] \quad (\hat{A}_i = 1, \hat{N}, \hat{H}, \hat{n}_{\boldsymbol{k}}) \qquad (7.8)$$

を満たすように決定する．微視的ゆらぎ演算子 $\hat{\boldsymbol{\Phi}}$ の条件はすぐに明らかにされる．

局所平衡にある系のエントロピーを

$$S_{\rm loc}=k{\rm Tr}[\rho_{\rm loc}\log\,\rho_{\rm loc}]=k{\rm Tr}[\rho\log\rho_{\rm loc}] \tag{7.9}$$

と定義する．局所平衡エントロピーは定常エントロピー

$$S_{\rm stat}=-k{\rm Tr}[\rho\log\rho] \tag{7.10}$$

よりも常に小さい：

$$S_{\rm stat}=S_{\rm loc}+k{\rm Tr}[\rho(\log\rho_{\rm loc}-\log\rho)]\leq S_{\rm loc}. \tag{7.11a}$$

(7.7) 式を (7.11a) 式に代入すると

$$S_{\rm stat}=S_{\rm loc}+k{\rm Tr}[\rho\hat{\Phi}] \tag{7.11b}$$

が得られる．

(7.7) 式を (7.3) 式に代入して

$$i[\hat{\mathscr{H}},\,\hat{\Phi}]=\hat{\Gamma}\equiv-\sum_{k\neq0}\mu_k[\hat{\mathscr{H}},\,\hat{n}_k] \tag{7.12}$$

を得る．この方程式の特解の1つは

$$\hat{\Phi}=-\lim_{\varepsilon\to+0}\int_{-\infty}^{0}\hat{\Gamma}(t)e^{\varepsilon t}\,dt \tag{7.13}$$

で与えられる．$\hat{\Gamma}(t)=e^{i\hat{\mathscr{H}}t/\hbar}\hat{\Gamma}e^{-i\hat{\mathscr{H}}t/\hbar}$ である．このようにして初期条件を通じて時間反転対称性が破れている解を求めることは散乱理論の場合と同様である．また，演算子 $\hat{\Phi}$ に局所平衡アンサンブルの動的性質が反映している構造は，6-8節で示したことと同じである．ズバレフの非平衡統計力学との関係については第4節で論じる．

ここで熱平衡状態からの外れは小さいと仮定する．このとき，

$$\rho=\rho_{\rm eq}+\Delta\rho, \tag{7.14a}$$

$$\Delta\rho=\rho_{\rm eq}\left[\frac{1}{\beta}\sum_{k\neq0}\mu_k\int_0^{\beta}\hat{n}_{-k}(-i\lambda)d\lambda+\frac{1}{\beta}\int_0^{\beta}\hat{\Phi}(-i\lambda)d\lambda\right] \tag{7.14b}$$

と近似することができる．$\rho_{\rm eq}$ はグランド・カノニカル密度行列である．ただし，

$$\hat{n}_k(t)=e^{i(\hat{\mathscr{H}}-\mu\hat{N})t}\,\hat{n}_k e^{-i(\hat{\mathscr{H}}-\mu\hat{N})t} \tag{7.15}$$

と定義した．条件 (7.8) から

$$\langle\hat{A}_i:\hat{\Phi}(-i\lambda)\rangle_{\rm G}\equiv{\rm Tr}[\rho_{\rm eq}\hat{A}_i\hat{\Phi}(-i\lambda)]=0 \tag{7.16}$$

が要請される．

粒子の流束を表わす演算子を

$$\widehat{V}(\boldsymbol{r})=\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}}\widehat{v}_{\boldsymbol{k}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{7.17}$$

と書くと，平均流束は

$$\langle\widehat{v}_{\boldsymbol{k}}\rangle=\sum_{\boldsymbol{k}'\neq 0}\frac{\mu_{\boldsymbol{k}'}}{\beta}\int_0^\beta\langle\widehat{n}_{\boldsymbol{k}'}(-i\lambda)\,\widehat{v}_{\boldsymbol{k}}\rangle_{\mathrm{eq}}\,d\lambda+\frac{1}{\beta}\int_0^\beta\langle\Phi(-i\lambda)\,\widehat{v}_{\boldsymbol{k}}\rangle_{\mathrm{eq}}\,d\lambda \tag{7.18}$$

で与えられる．この式の右辺の第 1 項は，時間反転に関してパリティを異にする量の相関であるから，反磁性電流が流れていないならゼロである．(7.18) 式に (7.13) 式を代入すると拡散テンソルは

$$D_{\mu\nu}^{(1)}=\frac{1}{\beta}\lim_{\varepsilon\to 0}\int_0^\infty dt\ e^{-\varepsilon t}\int_0^\beta d\lambda\,\langle\widehat{V}_\nu(-i\lambda)\,\widehat{V}_\mu(t)\rangle_{\mathrm{eq}} \tag{7.19a}$$

と書けることが分かる．電気伝導テンソルの公式と比較すると

$$\sigma_{\mu\nu}=\beta e^2 D_{\mu\nu}^{(1)} \tag{7.20}$$

が得られる．これはアインシュタインの関係式である．磁場が存在しない系ではこの関係式は厳密に成り立っている．

7-3 節　局所平衡の仮定について

局所平衡の仮定は，3-3節で用いた「エントロピー最大化の方法」によってその熱力学的意味を調べることができる．今度は，(3.26) 式で与えられる密度行列を局所平衡の密度行列とすればよい：

$$\rho_{\mathrm{loc}}=\exp\left[F-\beta(\widehat{\mathscr{H}}-\widehat{N})-\sum_{j=1}^{n}\sum_{k}X_k^j\widehat{A}_{-k}^j\right]. \tag{7.6b}$$

熱力学的力は

$$X_k^j=-\frac{\partial S}{\partial\langle\widehat{A}_{-k}^j\rangle}=X_k^j[\{\widehat{A}_k^j\}] \tag{7.21a}$$

と定義されるから，右辺の第 1 近似は

$$X_k^j[\{\widehat{A}_k^j\}]=\sum_{i=1}^{n}S_{ji}(k)\cdot\langle\widehat{A}_k^i\rangle \tag{7.21b}$$

となり，局所近似のエントロピーは

$$S=S_{\mathrm{eq}}-\frac{1}{2}\sum_{k}\sum_{i,j=1}^{n}S_{ij}\langle\widehat{A}_k^i\rangle\cdot\langle\widehat{A}_{-k}^j\rangle \tag{7.22}$$

に等しい．これが巨視的変数の組 $\{\langle\widehat{A}_k^i\rangle\,;J=1,2,\cdots,n\}$ が与えられたときの

開いた系の最大エントロピーである．拘束条件（7.6）を考慮すると S_{ij} の値は

$$\langle \hat{A}_k^j \rangle = \sum_{i=1}^{n} \sum_{k' \neq 0} \frac{X_{k'}^i}{\beta} \int_0^\beta \langle \hat{A}_{-k}^i(-i\lambda) \hat{A}_k^j \rangle_{\mathrm{eq}} \, d\lambda \tag{7.23}$$

に（7.21b）を代入すれば原理的に求めることができる．

系の定常状態を記述する密度行列は（7.7）式を一般化して

$$\rho = \exp\left[F + \mu \hat{N} - \beta \hat{\mathscr{H}} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{k} X_k^i \hat{A}_{-k}^i + \tilde{\Phi} \right] \tag{7.24}$$

と書かれる．散逸流束 $(\hat{B}_k = i[\mathscr{H}, \hat{A}_k])$ の値は

$$\langle \hat{B}_k \rangle = \sum_{i=1}^{n} \sum_{k' \neq 0} \frac{X_{k'}^i}{\beta} \int_0^\beta \langle \hat{A}_{-k'}^i(-i\lambda) B_k \rangle_{\mathrm{eq}} \, d\lambda + \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle \tilde{\Phi}(-i\lambda) \hat{B}_k \rangle_{\mathrm{eq}} \, d\lambda \tag{7.25}$$

で与えられる．右辺の第１項は，熱的擾乱の特徴を示す効果である．第２項は線形応答理論で証明された相関関数の表式に一致する．

以上のことから明らかなように，線形応答理論では散逸流束 $\left\langle \dfrac{d}{dt} A_k \right\rangle$ が追及されたのに対して，中嶋理論では物理量 $\langle \hat{A}_k \rangle$ を追及しているところに両者の根本的相違がある．注目している物理現象の時間スケールが異なっているのである．このような関連性は，山本常信によって指摘された．

これまでに示した方法の特徴は，局所平衡の状態をさらに一般化し

$$\rho_{\mathrm{loc}} = \exp\left[F - \beta(\hat{\mathscr{H}} - \hat{N}) - \sum_{j=1}^{n} \sum_{k} X_k^j \cdot \hat{A}_{-k}^j - \sum_{j=1}^{n} \sum_{k} Y_k^j \cdot \hat{B}_{-k}^j \right] \tag{7.6c}$$

と定義するときに明瞭になる．ただし，Y_k^j は，流束に共役な量である．今度は，流束演算子に対して，拘束条件（7.8）と同類のものを課すことになる．すなわち，

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}_k \rangle = & \sum_{i=1}^{n} \sum_{k' \neq 0} \frac{X_{k'}^i}{\beta} \int_0^\beta \langle \hat{A}_{-k'}^i(-i\lambda) \hat{A}_k \rangle_{\mathrm{eq}} \, d\lambda \\ & + \sum_{i=1}^{n} \sum_{k' \neq 0} \frac{Y_{k'}^i}{\beta} \int_0^\beta \langle \hat{B}_{-k'}^i(-i\lambda) \hat{A}_k \rangle_{\mathrm{eq}} \, d\lambda \end{aligned} \tag{7.26a}$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{B}_k \rangle = & \sum_{i=1}^{n} \sum_{k' \neq 0} \frac{X_{k'}^i}{\beta} \int_0^\beta \langle \hat{A}_{-k'}^i(-i\lambda) \hat{B}_k \rangle_{\mathrm{eq}} \, d\lambda \\ & + \sum_{i=1}^{n} \sum_{k' \neq 0} \frac{Y_{k'}^i}{\beta} \int_0^\beta (\hat{B}_{-k'}^i(-i\lambda) \hat{B}_k \rangle \, d\lambda \end{aligned} \tag{7.26b}$$

である．X_k^j と Y_k^j はこれらの式から求められる．特に，磁場が存在しない場

合のように（7.26b）式の右辺の第 1 項がゼロになる条件下でなら，これから一般的に

$$Y_k^j = \sum_{i=1}^{n} M_{ji}(k)\langle \hat{B}_k^i \rangle \tag{7.21b}$$

とおけることが分かる．このときのエントロピーは

$$S = S_{\text{eq}} - \frac{1}{2}\sum_k \sum_{i,j=1}^{n} S_{ij}\langle \hat{A}_k^i \rangle \cdot \langle \hat{A}_{-k}^j \rangle - \frac{1}{2}\sum_k \sum_{i,j=1}^{n} M_{ij}\langle \hat{B}_k^i \rangle \cdot \langle \hat{B}_{-k}^j \rangle \tag{7.27}$$

である．これはオンサガー-マクラップの「一般化されたエントロピー」である．

定常状態と局所平衡状態との違いを表現する演算子は*)

$$\Gamma_{\text{eit}} = \sum_{k\neq 0}\sum_{i=1}^{n} \hat{B}_k^i X_k^i + \sum_{k\neq 0}\sum_{i=1}^{n} i[\hat{\mathscr{H}}, B_k^i]\, Y_k^i, \tag{7.28a}$$

$$\tilde{\Phi}_{\text{eit}} = \lim_{\varepsilon\to +0}\int_0^\infty \Gamma_{\text{eit}}(t)e^{-\varepsilon t}\, dt \tag{7.28b}$$

で与えられる．したがって，高次の流束，$i[\hat{\mathscr{H}}, B_k]$ の平均値は

$$\begin{aligned}\langle i[\hat{\mathscr{H}}, \hat{B}_k]\rangle = &\sum_{i=1}^{n}\sum_{k'\neq 0}\frac{X_{k'}^i}{\beta}\int_0^\beta \langle \hat{A}_{-k'}^i(-i\lambda)i[\hat{\mathscr{H}}, \hat{B}_k]\rangle_{\text{eq}}\, d\lambda \\ &+ \sum_{i=1}^{n}\sum_{k'\neq 0}\frac{Y_{k'}^i}{\beta}\int_0^\beta \langle \hat{B}_{-k'}{}^i(-i\lambda)i[\hat{\mathscr{H}}, \hat{B}]\rangle_{\text{eq}}\, d\lambda \\ &+ \frac{1}{\beta}\int_0^\beta \langle \tilde{\Phi}_{\text{eit}}(-i\lambda)i[\hat{\mathscr{H}}, \hat{B}_k]\rangle_{\text{eq}}\, d\lambda.\end{aligned} \tag{7.29}$$

この式の右辺の第 2 項は，上に述べた理由によって磁場がない場合にはゼロとなる．(7.29) 式に (7.28) 式を代入すると

$$\begin{aligned}\langle i[\hat{\mathscr{H}}, \hat{B}_k]\rangle = &\sum_{i=1}^{n}\sum_{k'\neq 0}\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{X_{k'}^i}{\beta}\int_0^\beta \varepsilon\int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t}\langle \hat{A}_{-k'}^i(t-i\lambda)i[\hat{\mathscr{H}}, \hat{B}_k]\rangle_{\text{eq}}\, d\lambda \\ &+ \sum_{i=1}^{n}\sum_{k'\neq 0}\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{Y_{k'}^i}{\beta}\int_0^\beta\int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t}\langle i[\hat{\mathscr{H}}, \hat{B}_{-k'}^i(t-i\lambda)]i[\hat{\mathscr{H}}, \hat{B}_k]\rangle_{\text{eq}}\, d\lambda\end{aligned} \tag{7.30}$$

が得られる．これは $\langle \hat{A}_k^i \rangle$ の時間に関する 2 階微分まで含んだ減衰型の微分方程式であり，マクスウエル-カッタネオ方程式と呼ばれるものである．

得られた結果の熱力学的意味について考察してみよう．簡単のため 1 個の散

---

*) eit は Extended Irreversible Thermodynamics（「拡張された不可逆過程の熱力学」）の略である．

逸流束の場合について論じてみる．(7.30) 式は，

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{v}_{k}\rangle = -M(\boldsymbol{k})\langle \hat{v}_{k}\rangle \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{\beta}\int_0^\beta\int_0^\infty dt\ e^{-\varepsilon t}\langle i[\hat{\mathcal{H}},\ \hat{v}_{-\boldsymbol{k}}(t-i\lambda)i[\hat{\mathcal{H}},\ \hat{v}_{\boldsymbol{k}}]\rangle_{\rm eq}\, d\lambda$$

$$-\frac{\mu_k}{\beta}\int_0^\beta \varepsilon\int_0^\infty dt\ e^{-\varepsilon t}\langle \hat{n}_{-\boldsymbol{k}}(t-i\lambda)i[\hat{\mathcal{H}},\ v_{\boldsymbol{k}}]\rangle_{\rm eq}\, d\lambda \tag{7.31}$$

と書かれる．この結果から，$t\longrightarrow\infty$ での定常拡散流の表式は，この式の左辺をゼロにとって

$$\langle \hat{v}_{k}\rangle = -ik\mu_k\tau_k\frac{1}{\beta}\int_0^\beta\langle \hat{v}_{-k}(-i\lambda)\,\hat{v}_{k}\rangle\, d\lambda \tag{7.32}$$

で与えられることが分かる．ただし，緩和時間は

$$\frac{1}{\tau_k}\equiv\frac{\lim_{\varepsilon\to 0}\int_0^\beta\int_0^\infty dte^{-\varepsilon t}\langle i[\hat{\mathcal{H}},\ \hat{v}_{-k}(t-i\lambda)]i[\hat{\mathcal{H}},\ \hat{v}_{k}]\rangle_{\rm eq}\, d\lambda}{\lim_{\varepsilon\to 0}\int_0^\beta\int_0^\infty dt\ e^{-\varepsilon t}\langle \hat{v}_{-k}(t-i\lambda)\,\hat{v}_{k}\rangle_{\rm eq}\, d\lambda} \tag{7.33}$$

で定義される．したがって，拡散係数は

$$D_{\mu\nu}=\sum_k\frac{1}{\beta}\int_0^\beta\tau_k\langle \hat{v}^{\mu}_{k}(-i\lambda)\,\hat{v}^{\nu}_{-k}\rangle_{\rm eq}\, d\lambda \tag{7.19b}$$

この結果は，

$$\hat{v}_{k}(t)=\hat{v}_{k}e^{-t/\tau_k} \tag{7.34}$$

と近似される場合を除いて，(7.19a) 式と異なる．

7-4 節　中嶋の方法とズバレフの方法との関係

ズバレフは，フォン・ノイマン方程式を

$$\frac{\partial}{\partial t}\log\rho_\varepsilon(t)+\frac{1}{i\hbar}[\log\rho_\varepsilon(t),\ \hat{H}]=-\varepsilon(\log\rho_\varepsilon(t)-\log\rho_{\rm loc}(t)), \tag{7.35a}$$

$$\rho_{\rm loc}(t)=\exp\left[F(t)-\sum_i\int F_i(\boldsymbol{r},\ t)\hat{P}_i(\boldsymbol{r})\right] \tag{7.35b}$$

と仮定して，定常アンサンブルを求めた．ただし，$\hat{P}_i(\boldsymbol{r})$ は保存的量密度の演算子である．熱力学的変数 $F_i(\boldsymbol{r}, t)$ は，次の条件によって決定される：

$$\mathrm{Tr}[\rho_\varepsilon(t)P_i(\boldsymbol{r})]=\mathrm{Tr}[\rho_{\rm loc}(t)P_i(\boldsymbol{r})]. \tag{7.35c}$$

(7.35a) 式は，右辺の効果によって時間反転対称性が破られている．(7.35c) 式は，フォン・ノイマン方程式の解に対する現象論からの制約と考えなければ

ならない．局所密度行列の時間変化のパラメータは，示強変数の時間変化と同じであると考えている．すなわち，この時間は巨視的時間パラメータである．一方，力学原理は

$$\rho_\varepsilon(t\,;t')=e^{i\hat{\mathcal{H}}t'/\hbar}\rho_\varepsilon(t\,;t'=0)e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'/\hbar} \tag{7.36a}$$

$$\rho_{\rm loc}(t\,;t')=e^{i\hat{\mathcal{H}}t'/\hbar}\rho_{\rm loc}(t\,;t'=0)e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'/\hbar} \tag{7.36b}$$

$$\rho_\varepsilon(t)=\rho_\varepsilon(t\,;t'=0),\quad \rho_{\rm loc}(t)=\rho_{\rm loc}(t\,;t'=0)$$

と表現できる．これらの密度行列を用いて（7.35a）式を表わすと

$$\frac{d}{dt'}(e^{\varepsilon t'}\log\rho_\varepsilon(t'\,;t'))=\varepsilon e^{\varepsilon t'}\log\rho_{\rm loc}(t'\,;t') \tag{7.35c}$$

となる．したがって，（7.35a）式の一般解は

$$\log\rho_\varepsilon(t)=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t'}\log\rho_{\rm loc}(t+t'\,;t')dt' \tag{7.37}$$

で与えられる．微視的時間についての時間平均操作が必然的に現われたところにこの理論の特徴がある．

ズバレフの解（7.37）を中嶋の解（7.14a）と比較してみよう．中島の解（7.14a）を（7.37）式のように表わすと

$$\log\rho(t=0)=\varepsilon\int_{-\infty}^{0}e^{\varepsilon t'}\log\rho_{\rm loc}(t=0\,;t')dt' \quad (\varepsilon\longrightarrow+0) \tag{7.38}$$

であることは容易に確かめられる．ズバレフの解（7.37）では巨視的な示強変数の時間変化に微視的な時間が関与することが主張されているが，中嶋の解にはその主張は含まれていない．時間スケールの相異性から，微視的時間間隔を問題にする限り（7.37）式で $\log\rho_{\rm loc}(t+t')\cong\log\rho_{\rm loc}(t)$ と考えるのが物理的である．したがって，2つの方法は同等である．ズバレフの教科書には中嶋論文は引用されているが，2つの方法の関係については何も述べられていない．

7-5 節　運動量緩和に関する森理論

森 肇（1955）は，緩和時間や輸送係数の分子論的表現を求める場合に初期分布として局所平衡分布をとり，短い時間 τ の間の変動に限って力学的に追及するという理論を提案した．ハイゼンベルグ表示での物理量を $\hat{A}(t)$ とすると時刻 $t+s$ での平均値は

$$\langle\hat{A}\rangle(t+s)=\mathrm{Tr}[\rho_t(s=0)\hat{A}(s)] \tag{7.39}$$

で与えられる．時間微分を「差分」

$$\frac{\delta}{\delta t}\langle\hat{A}\rangle=\frac{1}{\tau}[\langle\hat{A}\rangle(t+\tau)-\langle\hat{A}\rangle(t)] \tag{7.40}$$

で定義する．ただしτは微視的には大きいが巨視的には無限小の特性時間である．

時刻 t での密度行列を

$$\rho_t=Z^{-1}e^{-\hat{K}(t)} \tag{7.41}$$

とおき（局所平衡の仮定），短い時間間隔 $0\leq s\leq\tau$ に限って密度行列の力学的変化を追跡することにすると

$$\rho_t(s)\cong\rho_t\left[1+\int_0^1 dx\ e^{x\hat{K}(t)}\left\{\int_{-s}^0 ds'\dot{\hat{K}}(s')\right\}e^{-x\hat{K}(t)}\right] \tag{7.42}$$

であるから，

$$\begin{aligned}\frac{\delta}{\delta t}\langle\hat{A}\rangle\cong&\mathrm{Tr}[\rho_t(s=0)\dot{\hat{A}}]\\&+\frac{1}{\tau}\int_0^\tau ds\int_{-s}^0 ds'\ \mathrm{Tr}\left[\rho_t(0)\int_0^1 dx\ e^{x\hat{K}(t)}\dot{\hat{K}}(s')e^{-x\hat{K}(t)}\dot{\hat{A}}\right]\end{aligned} \tag{7.43a}$$

が得られる．ただし，$\dot{\hat{A}}=\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}},\hat{A}]$ である．2 つの物理量 $\dot{\hat{K}}$ と $\dot{\hat{A}}$ の相関時間を τ_c とすると，$\tau_c<\tau<\tau_r$（τ_r は緩和時間）を満たす τ に対して

$$\begin{aligned}\frac{\delta}{\delta t}\langle\hat{A}\rangle\cong&\mathrm{Tr}[\rho_t(s=0)\dot{\hat{A}}]\\&+\int_{-\infty}^0 ds'\mathrm{Tr}\left[\rho_t(0)\int_0^1 dx\ e^{x\hat{K}(t)}\dot{\hat{K}}(s')e^{-x\hat{K}(x)}\dot{\hat{A}}\right]\end{aligned} \tag{7.43b}$$

が得られる．

以上の方法をブラウン粒子の運動に適用してみよう．全系のハミルトニアンは

$$\hat{\mathscr{H}}=\left(\frac{\hat{\boldsymbol{P}}^2}{2M}+\phi(\hat{\boldsymbol{X}})+\hat{\mathscr{H}}_s\right)+\hat{V} \tag{7.44}$$

とする．$\hat{\mathscr{H}}_s$ は媒質粒子群のハミルトニアン，$(\hat{\boldsymbol{P}},\hat{\boldsymbol{X}})$ はブラウン粒子の運動量と位置座標である．$\hat{V}$ は相互作用エネルギーである．ブラウン粒子の平均速度を $\boldsymbol{v}$ とすると，局所平衡分布は

$$\rho_t = Z^{-1}\exp\left[-\beta\frac{1}{2M}(\hat{\boldsymbol{P}}-M\boldsymbol{v})^2+\phi(\hat{\boldsymbol{X}})+\mathscr{H}_{\mathrm{s}}\right] \tag{7.45}$$

で与えられる．相互作用が弱い場合には，

$$\dot{\hat{K}} \cong -\beta\boldsymbol{v}\cdot\dot{\hat{\boldsymbol{P}}} \tag{7.46}$$

とすればよい．したがって，簡単な計算によって

$$\frac{\delta}{\delta t}\langle\hat{P}\rangle \cong -\nabla\phi(\langle\hat{X}\rangle)-\zeta w \tag{7.47a}$$

$$\zeta = \beta\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}ds\int_{-s}^{0}ds'\ \mathrm{Tr}\left[\int_0^1 dx\ \rho_t(0)e^{x\hat{K}}\dot{\hat{P}}e^{-x\hat{K}}\dot{\hat{P}}(s')\right]$$

$$\approx \beta\int_{-\infty}^{0}ds'\ \mathrm{Tr}\left[\int_0^1 dx\ \rho_t(0)e^{x\hat{K}}\dot{\hat{P}}e^{-x\hat{K}}\dot{\hat{P}}(s')\right] \tag{7.47b}$$

であることが分かる．ただし，$\langle Q\rangle$ は ρ_t で決まる平均値である．

ここで (7.43) 式には，$\dot{\hat{K}}$ と $\dot{\hat{A}}$ という意味の異なる時間微分が含まれていることに特に注意しておこう．ブラウン運動論の場合には，このことに伴う概念上の難点は問題にならない．問題点は，局所分布関数を特徴づける温度などの熱力学的変数の時間微分を考慮しなければならない熱的不可逆過程論において顕在化する．

このことを別の観点から考察してみよう．フォン・ノイマン方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t)+\frac{i}{\hbar}[\mathscr{H},\rho(t)]=0 \tag{7.48}$$

の解をストロボ的に

$$\rho(t_j)=\rho_{t_j}+\Delta\rho(t_j),\quad t_j=j\tau\quad (j=0,1,2,\cdots), \tag{7.49}$$

$$\rho_t = Z_t{}^{-1}\exp\left[-\beta\mathscr{H}+\sum_{i=1}^{f}X_i(t)\cdot\hat{A}_i\right] \tag{7.50}$$

と表わす方法を考える．もちろん，

$$\rho(t_{n+1})=e^{-i\mathscr{H}\tau/\hbar}\rho(t_n)e^{i\mathscr{H}\tau/\hbar} \tag{7.51}$$

が成り立っていなければならない．(7.51) 式は，いったん τ で微分して積分すれば

$$\rho(t_{j+1})=\rho(t_j)-\int_0^{\tau}ds\ e^{-i\mathscr{H}s/\hbar}\frac{i}{\hbar}[\hat{H},\rho(t_j))]e^{i\mathscr{H}s/\hbar} \tag{7.52}$$

と書くこともできる．したがって，局所平衡状態の準定常性は

$$\rho_{t_{j+1}}=\rho_{t_j}, \tag{7.53a}$$

$$\Delta\rho(t_{j+1}) = e^{-i\hat{\mathscr{H}}\tau/\hbar}\Delta\rho(t_j)e^{i\hat{\mathscr{H}}\tau/\hbar} - \int_0^\tau ds e^{i\hat{\mathscr{H}}\tau/\hbar}\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}}, \rho_{t_j}]e^{i\hat{\mathscr{H}}\tau/\hbar} \qquad (7.53\text{b})$$

と表わすこともできる．巨視的現象の緩和時間より短い τ の間には，局所平衡分布は観測されるほどの大きさの変動を示さないのである．この解は，局所アンサンブルの運動を力学的に考察したことを表現している．

(7.52) 式を用いて物理量の平均値を線形応答の精神で求めると

$$\frac{\langle\hat{A}_n\rangle(t_{j+1}) - \langle\hat{A}_n\rangle(t_j)}{\tau} = -\sum_{n=1}^{f} G_{nm}\cdot X_m(t_j) + \frac{R_n(t_j\,;\,\tau)}{\tau} \qquad (7.54)$$

となる．ただし，

$$G_{nm} = \int_0^\tau ds\ \mathrm{Tr}\left[\int_0^1 dx\ \rho_i^{1-x}\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathscr{H}}, \hat{A}_n]\rho_i^x\hat{A}_m(s)\right], \qquad (7.55\text{a})$$

$$R_n(t_j\,;\,\tau) = \mathrm{Tr}[\hat{A}_n(\tau)\Delta\rho(t_j)] \qquad (7.56)$$

である．(7.55) 式において，局所平衡アンサンブル平均をカノニカル平均で近似すると，

$$G_{nm} \cong -\mathrm{Tr}\left[\rho_c\frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\lambda\ \hat{A}_n(t_j + i\hbar\lambda)(\hat{A}_m(t_j+\tau) - \hat{A}_m(t_j))\right]$$

$$\cong \mathrm{Tr}\left[\rho_c\frac{1}{\beta}\int_0^\beta d\lambda\ \hat{A}_n(t_j + i\hbar\lambda)\hat{A}_m(t_j)\right] \qquad (7.55\text{b})$$

が得られる．ここで，τ は相関時間よりも十分に長く緩和時間よりは短いと仮定した．この結果は，第 3 章において中嶋の方法で求めた結果 (3.29) と同じである．

これで森の局所平衡理論は，局所平衡状態の列を経由して熱平衡状態に緩和していく不可逆過程を記述していることが分かる．森理論の枠組みの中で，用いるべき巨視的変数を保存量に限定すると，純粋に熱力学第 2 法則に従って緩和する過程を記述できるのである．たとえば，ボルツマン方程式の衝突項に寄与する分子的過程（したがって，H 定理）はこの理論の成立条件と無関係である．熱平衡状態から遠く離れた状態は，保存的変数だけを用いて記述することは不可能であり，不可逆過程の理論には，分子論的過程の詳しい分析が不可欠となる．

7-6節　階層間の関係づけ：H 定理と熱力学の第2法則

不可逆過程を特徴的な時間スケールの違いによって動力学的階層と熱力学的階層とに分けることができる（1-6節参照）．この節では，相対エントロピーという新しい概念を用いて，2つの階層間の相互連関性を論ずることができることを示そう．

ここで扱う系は非断熱的 $(\varDelta Q \neq 0)$ であるとする．

この系の動力学的階層を記述する密度行列 $\rho_\lambda(t)$ はあるマスター方程式の解であるとする．したがって，統計力学的エントロピーは

$$S[\rho_\lambda(t)] = -k\mathrm{Tr}[\rho_\lambda(t)\log\rho_\lambda(t)] \tag{7.57}$$

と定義される．ここで λ は，系と熱浴との間の相互作用の強さを表すパラメータである（2-8節参照）．

熱力学的階層を特徴づけるためには，まずギブス空間を定義しなければならない．

巨視的な物理量を $\hat{A}_i\ (i=1,2,\cdots,f)$ とするとギブス変数は

$$\alpha_i(\lambda^2 t) = \mathrm{Tr}[\rho_\lambda(t)\hat{A}_i] \tag{7.58}$$

と定義される．ここで測定値 $\alpha_i(\lambda^2 t)$ の時間変化は巨視的な時間 $\tau=\lambda^2 t$ によって測定されることに注目しておかなければならない．オンサガー密度行列 $\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)$ は，第2節と同様にして条件

$$\mathrm{Tr}[\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)\hat{A}_i] = \alpha_i(\lambda^2 t) \tag{7.59}$$

を満たすもののうちで，熱力学的エントロピー

$$S_{\mathrm{TD}}(\lambda^2 t) \equiv -k\mathrm{Tr}[\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)\log\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)] \tag{7.60}$$

を最大にする密度行列として定義すればよい．この方法によって決まる密度行列は（3.26）式と同様であり

$$\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t) = \exp\left[F(\lambda^2 t) - \sum_{j=1}^{f} X_j(\lambda^2 t)\hat{A}_j\right] \tag{7.61}$$

で与えられる．$F(\lambda^2 t)$ は規格化定数である．

密度行列 $\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)$ は，熱力学的階層の運動法則に従う．したがって，(7.58) 式は動力学的階層と熱力学的階層を結びつける関係式なのである．

階層間の相互連関性を定式化する1つの有力な方法は，次のような相対エントロピー

$$S[\rho_\lambda(t)|\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)] \equiv \mathrm{Tr}[\rho_\lambda(t)\{\ln\rho_\lambda(t) - \ln\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)\}] \geq 0 \tag{7.62}$$

を利用する解析方法である．この量は常に正であり，微視的状態 $\rho_\lambda(t)$ と熱力学的状態 $\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)$ のエントロピー的距離の測度と解釈することができる．

条件（7.59）を考慮すると恒等式

$$S[\rho_\lambda(t)] = S_{\mathrm{TD}}(\lambda^2 t) - S[\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)] \tag{7.63}$$

は簡単に証明される．したがって，（7.62）式と（7.63）式から不等式

$$S[\rho_\lambda(t)] \leq S_{\mathrm{TD}}(\lambda^2 t) \tag{7.64}$$

を導くことができる．この不等式は（7.11a）と同一の概念である．動力学的階層と比較すると熱力学的階層では系の力学情報が何重にも縮約されているから，（7.64）式はきわめて物理的な結論である．

次に，各階層でのエントロピー生成について考察してみよう．（7.63）式の両辺を微視的な時間 t で微分すると

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}S[\rho_\lambda(t)] &= \lambda^2\frac{d}{d(\lambda^2 t)}S_{\mathrm{TD}}(\lambda^2 t) - \frac{d}{dt}S[\rho_\lambda(t)|\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)] \\ &\longrightarrow \frac{d}{dt}S[\rho_\lambda(t)|\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)] \quad (\lambda \longrightarrow 0)\end{aligned} \tag{7.65}$$

が得られる．この式の右辺が正であること（すなわち相対エントロピー $S[\rho_\lambda(t)|\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)]$ が時間の非増加関数であるということ）がパウリ型H定理の物理的内容なのである（2-6節参照）．一方，熱力学の第2法則は

$$\frac{d}{d(\lambda^2 t)}S_{\mathrm{TD}}(\lambda^2 t) = \frac{d}{d(\tau)}S_{\mathrm{TD}}(\tau) \geq 0 \tag{7.66}$$

であることを主張する．（7.65）式と（7.66）式は，H定理と熱力学の第2法則の相違を明瞭に示してくれる（表1参照）．

最後に密度行列 $\rho_{\mathrm{loc}}(\lambda^2 t)$ とオンサガー・アンサンブルの関係について簡単に触れておこう．それには巨視的変数演算子 $\{\hat{A}_j\}$ を対角にする表示

$$\hat{A}_j|\{a\}\rangle = a_j|\{a\}\rangle \quad (j=1, 2, \cdots, f) \tag{7.67}$$

を導入すればよい．第3章で演算子 $\{\hat{A}_j\}$ は，たがいに可換であることを仮定しておいたことを思い起こそう．したがって，オンサガー・アンサンブルの確率分布は

$$W[\{a\};\tau]\equiv\langle\{a\}|\rho_{\mathrm{loc}}(\tau)|\{a\}\rangle \tag{7.68}$$

と定義される．この分布関数は，フォッカー-プランク方程式の解である．

第 8 章

温度グリーン関数

物性論への量子化された場の理論の応用は，超伝導現象の解明，特に電子・格子波相互作用のくりこみの問題と結びついて始まった．これとある程度まで独立に，統計力学に第 2 量子化の手法が導入された．虚時間領域でのフーリエ変換の導入によって統計力学の手法としてこの手法は完成した．この章の目的は，まさしく新しい物理理論の出発点となっていった温度グリーン関数法展開の数年間の歴史を総括し，この理論について表面的ではない理解にせまることである．

8-1 節　統計力学と第 2 量子化法

今日では，第 2 量子化という用語は場の量子化と同じ意味で用いられるが，これは本質的には多体系の量子力学の一つの形式である．ここで第 2 量子化に関連するテーマを簡単に取り上げてみる．

ブリリュアンの『量子統計学』(1928) は，1945年に細田-真木両氏によって翻訳されているが，そこには第 2 量子化という概念はまだでてこない．1947年発行の『物性論』(有山兼孝編；共立出版社) でも，強磁性体理論に第 2 量子化法は有効であるかも知れないと簡単に触れられている程度である．翌年の『量子統計力学』(伏見康治編；共立出版社) では，イジングモデルの厳密解との関係で第 2 量子化法は取り上げられている．ボルンとグリーンの量子液体論 (1947) にもまだ「場の量子化」の概念は取り入れられていない．多体問題か

ら場の量子論に発展するきっかけとなった朝永モデルは，1950年のプログレス誌に発表された．中嶋貞雄（1950）は朝永モデルを利用して 1 次元フェルミ気体の比熱を解析した．

密度行列と第 2 量子化法との関係については，伏見康治の学位論文（1940）で展開されていたが，伏見康治は西山敏之（1950）と共同で代数的方法を用いて新たな展開を試みている．橋爪夏樹（1950）は，減衰方程式ないしボルツマン理論における流体力学的連続方程式で記述される不可逆過程を第 2 量子化法で定式化することことが可能であることを示した．彼は，第 2 量子化法の利点は不可逆性の導入と観測理論とを分離できるところにあることを強調した．

この国で第 2 量子化法を多体系の統計力学に用いた他のグループには九州大学グループ（竹村哲男（1951），小野 周（1952），森 肇（1952））があげられる．このグループは，粒子数表示を用いて密度行列の理論を展開し，ウィグナー位相分布関数を導入してユーリング-ウーレンベックの量子力学的ボルツマン方程式の導出を試みた．

場の理論的な展開は，北野芳治-中野藤生（1952）の『電子・格子波の相互作用について：超電気伝導の問題』に見ることができる．彼らは，場の理論ではじめて威力を発揮するくりこみ理論的手法を展開した：1）電子・格子系のハミルトニアンは

$$\hat{\mathscr{H}} = \hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{e}} + \hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{lattice}} + \hat{V} \tag{8.1}$$

と書くとき，格子系のハミルトニアンは仮想的な格子波のハミルトニアンでなければならない．2）ボーム・パインズの方法を用いて電子・格子波相互作用に関するくりこみ操作を行うことが本質的に重要である．3）超電気伝導のフレーリッヒ・モデルは，くりこみ後には正しい結果を導くモデルになる．

中嶋貞雄（1953）も同様にしてくりこみ理論を展開した．また，超電気伝導のフレーリッヒ・モデルに適用することで，彼らは量子統計力学が場の理論的に構成されなければならないことを示したのである．これら 2 つの論文は，物性論にはじめて場の理論的方法を適用した点で先駆的かつ画期的であった．

これまでの場の理論の応用は絶対零度に限定されていたので，市村 浩（1954）は有限温度での場の理論的方法を開発し，電子・格子系に適用した．彼は前年までに大きい状態和（グランド・パーティション関数）の理論を完成

させている．系のハミルトニアンは

$$\hat{\mathscr{H}}=\hat{\mathscr{H}}_0+\hat{V}, \tag{8.2}$$

$$\hat{\mathscr{H}}_0=\sum_k \varepsilon_k a_k^* a_k, \tag{8.3a}$$

$$\hat{V}=\frac{\lambda}{2}\sum G(jk:pq)a_j^* a_k^* a_k a_q \tag{8.3b}$$

で与えられているとする．ただし，演算子 a^*, a は第 2 量子化された場の生成および消滅演算子である．大きい状態和は

$$Z(\mu, \beta, V)=\mathrm{Tr}[e^{-\beta(\hat{\mathscr{H}}-\mu\hat{N})}], \tag{8.4}$$

$$\hat{N}=\sum a_k^* a_k \tag{8.5}$$

で定義される．ここで用いる表示に対して対角になる部分と非対角部分とに分解し，後者に関する摂動展開をファインマン公式を利用して行う：

$$e^{-\beta(\hat{\mathscr{H}}_0+\hat{V})}=\hat{O}_0+\lambda\hat{O}_1+\lambda^2\hat{O}_2+\cdots, \tag{8.6}$$

$$Z(\mu, \beta, V)=\prod_k(1\mp e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu n_k)})^{\mp 1}+\sum_{m=1}^{\infty}\lambda^m Z_m(\mu, \beta, V). \tag{8.7a}$$

次に，キュムラント展開に変えると

$$Z(\mu, \beta, V)=\left(\prod_k(1\mp e^{-\beta(\varepsilon_k-\mu n_k)})^{\mp 1}\right)\exp\left[\sum_{m=1}^{\infty}\lambda^m C_m(\mu, \beta, V)\right] \tag{8.7b}$$

となる．C_m と Z_m の関係は簡単に求められる．

市村 浩は，上のように展開された一般論を電子・格子系に適用してこの系の熱力学的性質について議論している．今度は，ハミルトニアンは

$$\hat{\mathscr{H}}=\hat{\mathscr{H}}_0+\lambda(\hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{int}}+\hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{renorm}}), \tag{8.8}$$

$$\hat{\mathscr{H}}_0=\sum\varepsilon_k a_k^* a_k+\sum\hbar sq b_q^* b_q, \tag{8.9a}$$

$$\hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{int}}=-ig_0\sum\sqrt{q}\,(b_i^* a_{k-q}^* a_k-b_q a_{k+q}^* a_k), \tag{8.9b}$$

$$\hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{renorm}}=\frac{m^*-m}{m}\sum\varepsilon_k a_k^* a_k+\sum\hbar(s_0-s)qb_q^* b_q \tag{8.9c}$$

で与えられるとする．m^* は有効質量，s はくりこまれた音速，g_0 は相互作用定数などである．

大きい状態和の展開は，次のように求められる：

$$Z_0=\left\{\prod_{\boldsymbol{k}}(1+e^{-\beta(\varepsilon_{\boldsymbol{k}}-\mu)})\right\}\left\{\prod_{\boldsymbol{q}}(1+e^{-\beta\hbar sq})^{-1}\right\}, \tag{8.10a}$$

$$Z_1=-\beta\langle\hat{\mathscr{H}}_{\mathrm{renorm}}\rangle=\alpha\sum\varepsilon_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}}+\hbar(s_0-s)\sum qn_{\boldsymbol{q}}, \tag{8.10b}$$

$$Z_3 \cong \frac{\beta^2}{2}\left\{\left(\hbar(s_0-s)\sum_{\boldsymbol{q}} q\left(n_{\boldsymbol{q}}+\frac{1}{2}\right)\right)^2+\left(g_0\sum_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}}\right)^2 +\left(\hbar(s_0-s)\sum_{\boldsymbol{q}} q\left(n_{\boldsymbol{q}}+\frac{1}{2}\right)\right)\left(g_0\sum_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_{\boldsymbol{k}} f_{\boldsymbol{k}}\right)\right\}$$
$$+\frac{2m^* g_0^2}{\hbar^2\beta}\left\{\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}}\frac{qf_{\boldsymbol{k}}}{\boldsymbol{p}^2-\boldsymbol{k}^2+\sigma q} +\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}}\frac{q(\boldsymbol{p}^2-\boldsymbol{k}^2)n_{\boldsymbol{q}} f_{\boldsymbol{k}}}{(\boldsymbol{p}^2-\boldsymbol{k}^2)^2-(\sigma q)^2}-\sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}}\frac{q^2 f_{\boldsymbol{p}} f_{\boldsymbol{k}}}{(\boldsymbol{p}^2-\boldsymbol{k}^2)^2-(\sigma q)^2}\right\}$$
$$\left(\boldsymbol{p}=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q},\quad \sigma=\frac{2m^* s}{\hbar}\right). \tag{8.10c}$$

ただし，$f_{\boldsymbol{k}}$ はフェルミ分布関数，$n_{\boldsymbol{q}}$ はボーズ分布関数である．これらの表式から，くりこみ定数を決定する条件を定式化することができる．

中嶋貞雄（1955）は，同様の問題にダイソン展開法を適用すると見通しが良くなることを示した．ブロッホ方程式

$$\frac{\partial}{\partial\beta}e^{-\beta(\hat{\mathscr{H}}_0+\hat{V})}=-(\hat{H}_o+\hat{V})e^{-\beta(\hat{\mathscr{H}}_0+\hat{V})} \tag{8.11}$$

において

$$e^{-\beta(\hat{\mathscr{H}}_0+\hat{V})}=e^{-\beta\hat{\mathscr{H}}_0}U(\beta) \tag{8.12}$$

とおくと，

$$\frac{\partial}{\partial\beta}U(\beta)=-\hat{V}_{\mathrm{I}}(-i\beta)U(\beta),\quad U(0)=1 \tag{8.13}$$

が得られる．ここで $\hat{V}_{\mathrm{I}}(-i\beta)$ は相互作用表示の演算子である．(8.13)式の解は

$$U(\beta)=1-\int_0^\beta \hat{V}_{\mathrm{I}}(-i\lambda)U(\lambda)d\lambda \tag{8.14}$$

で与えられる．$\hat{V}_{\mathrm{I}}$ に関して逐次近似で解けば

$$U(\beta)=1-\int_0^\beta \hat{V}_{\mathrm{I}}(-i\lambda)d\lambda+\int_0^\beta d\lambda\int_0^\lambda d\lambda'\ \hat{V}_{\mathrm{I}}(-i\lambda)\hat{V}_{\mathrm{I}}(-i\lambda')+\cdots \tag{8.15}$$

が得られる．これを(8.12)式に代入すると

$$e^{-\beta(\hat{\mathscr{H}}_0+\hat{V})}=e^{-\beta\hat{\mathscr{H}}_0}\left\{1-\int_0^\beta d\lambda\ \hat{V}_{\mathrm{I}}(-i\lambda)+\cdots\right\} \tag{8.16}$$

という公式が導ける．トレースをとれば状態和が得られる．

以上の技法を，ハミルトニアンがあるパラメータに依存する場合に適用する

と，次の公式を証明することができる：

$$\frac{\partial}{\partial x}e^{-\beta\hat{\mathscr{H}}(x)}=-e^{-\beta\hat{\mathscr{H}}(x)}\int_0^\beta d\lambda\ e^{\lambda\hat{\mathscr{H}}(x)}\frac{\partial\hat{H}(x)}{\partial x}e^{-\lambda\hat{\mathscr{H}}(x)}. \tag{8.17}$$

これで市村 浩が求めていたものが系統的に導かれた．中嶋貞雄はこの手法をシャフロス・モデルに適用し，超伝導現象のマイスナー効果を解析した．

かくして短い期間の間に『多体問題から場の理論へ』の道筋が描き出された．

8-2 節　松原グリーン関数

松原武生（1955）は，『量子統計力学の一方法』と題する論文で有限温度の量子力学系の大きい状態和を求めるダイアグラム法を発表した．松原グリーン関数は，この論文に最初に現われる．

この論文は次の書き出しで始まる：「量子統計力学的な系の密度行列あるいは大きい状態和を計算する一方法を導入する．本質的には相互作用常数に関する巾展開であって最近市村によって展開された方法と同じであるが，ただ場の理論で用いるオペレータ算法を応用するので，いくらか見通しよく，高次の近似に進むのに便利かと思われる．但し，絶対零度付近で成り立つ近似計算であることを予めお断りしておく．」

(8.15)式は

$$U(\beta)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!}\int_0^\beta\cdots\int_0^\beta \mathrm{P}[\hat{V}(t_1)\hat{V}(t_2)\cdots\hat{V}(t_n)]dt_1\cdots dt_n, \tag{8.18}$$

$$\hat{V}(t)\equiv e^{t\mathscr{H}_0}\hat{V}e^{-t\mathscr{H}_0} \tag{8.19}$$

と書いてもよい．ここで記号 P は，虚時間パラメータ t の小さい順に右から並べること（クロノロジカル演算子）を意味する．

空間座標を $\boldsymbol{r}$ とし，4次元記号 $x_i\equiv(\boldsymbol{r}_i, t_i)$ を用いると大きい状態和は

$$Z=Z_0\sum_{n=1}^{\infty}\xi_n \qquad (Z_0=\mathrm{Tr}[e^{-\beta(\mathscr{H}_0-\mu N)}]), \tag{8.20}$$

$$\xi_n=\frac{(-1)^n}{n!}\int\cdots\int\langle \mathrm{P}[\hat{V}(x_1)\cdots\hat{V}(n_n)]\rangle dx_1\cdots dx_n \tag{8.21}$$

となる．ただし，

$$\langle\hat{A}\rangle=\mathrm{Tr}[\hat{A}e^{-\beta(\hat{\mathscr{H}}_0-\mu\hat{N})}]/Z_0 \tag{8.22}$$

と定義する．

松原は，(8.21)式の右辺の平均値を求めるとき場の理論で用いられる方法と類似の方法が存在することに気づいた．場の理論の方法を適用するために，まず格子場（ボゾン場）を次のように表現する：

$$\varphi(x)=\varphi^{-}(x)+\varphi^{+}(x). \tag{8.23}$$

ただし，

$$\varphi^{-}(x)=\sum_{\boldsymbol{w}}\sqrt{\frac{\hbar ws}{2V}}\{P_{\boldsymbol{w}}b_{\boldsymbol{w}}e^{i\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}-\hbar wst}+Q_{\boldsymbol{w}}b_{\boldsymbol{w}}^{+}e^{-i\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}+\hbar wst}\}, \tag{8.23a}$$

$$\varphi^{+}(x)=\sum_{\boldsymbol{w}}\sqrt{\frac{\hbar ws}{2V}}\{(1-P_{\boldsymbol{w}})b_{\boldsymbol{w}}e^{i\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}-\hbar wst}+(1-Q_{\boldsymbol{w}})b_{\boldsymbol{w}}^{+}e^{-i\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}+\hbar wst}\} \tag{8.23b}$$

と定義する．未定係数 $P_{\boldsymbol{w}}, Q_{\boldsymbol{w}}$ は*)

$$\langle \mathrm{N}(\varphi(x)\varphi(x'))\rangle=0 \tag{8.24}$$

から決まる．ただし，N 積の定義は全ての φ^{+} 演算子が φ^{-} 演算子の右に並べ変えることを意味する．(8.24)の解は

$$P_{\boldsymbol{w}}(1-Q_{\boldsymbol{w}})=1+\frac{1}{e^{\beta\hbar ws}-1},$$

$$-Q_{\boldsymbol{w}}(1-P_{\boldsymbol{w}})=\frac{1}{e^{\beta\hbar ws}-1} \tag{8.25}$$

で与えられる．このように分解すると

$$\mathrm{P}[\varphi(x)\varphi(x')]=\mathrm{N}[\varphi(x)\varphi(x')]+D(x-x') \tag{8.26}$$

$$D(x-x')=\begin{cases}\langle\varphi(x)\varphi(x')\rangle\equiv[\varphi^{+}(x),\ \varphi^{-}(x')] & (t>t')\\ \langle\varphi(x')\varphi(x)\rangle\equiv[\varphi^{+}(x'),\ \varphi^{-}(x)] & (t<t')\end{cases} \tag{8.27}$$

であることが証明される．ここで $D(x-x')$ は温度（松原）グリーン関数と呼ばれる．これだけ準備しておけば，場の理論におけるウイックの定理を有限温度の系に拡張することができる．松原は場の理論の真空状態に熱平衡状態を対応させることが可能であることを見事に示したのであった．この真空状態はKMS（久保-マーティン-シュウィンガー）状態と呼ばれる．しかし，この用法は歴史的に見て正しくなく，本来，「松原真空状態」と称されるべきものである．ちなみに，線形応答の久保理論は，場の理論の形式をとってはいない．

---

*)［補注］松原（1955）の論文には $P_{\boldsymbol{w}}, Q_{\boldsymbol{w}}$ は使われていない．

場の理論形式での応答理論的公式は，1950年代はじめに電荷のくりこみ理論の展開において梅沢博臣-亀淵進によって整えられていた．松原武生は，次の定理を証明した：

松原の定理（その1）；

任意のボゾン場の積 $F[\varphi]$ について

$$\mathrm{P}[F[\varphi]]=\mathrm{N}[F\overline{\varphi}]] \tag{8.28}$$

が成り立つ．ただし，

$$\overline{\varphi}(x)\equiv\varphi(x)+\int d^4x'\,D(x-x')\frac{\delta}{\delta\varphi(x')}, \tag{8.29a}$$

$$\left[\frac{\delta}{\delta\varphi(x)},\varphi(x')\right]=\delta(x-x') \tag{8.29b}$$

と定義した．

ボソン場に対して導入された方法は，フェルミオン場に対しても同様に適用することができる．そのためには次のようにすればよい．フェルミオン場の分解は

$$\psi^{+}(x)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_k(1-\sqrt{f_k})a_k\,e^{ikx-\varepsilon_k t}, \tag{8.30a}$$

$$\psi^{-}(x)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_k(1-\sqrt{f_k})a_k^*\,e^{-ikx+\varepsilon_k t}, \tag{8.30b}$$

$$\psi^{+*}(x)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_k\sqrt{f_k}\,a_k\,e^{-ikx+\varepsilon_k t}, \tag{8.30c}$$

$$\psi^{-*}(x)=\frac{1}{\sqrt{V}}\sum_k\sqrt{f_k}\,a_k\,e^{ikx-\varepsilon_k t} \tag{8.30d}$$

とおいて

$$\psi(x)=\psi^{+}(x)+\psi^{-*}(x),\quad \psi^*(x)=\psi^{-}(x)+\psi^{+*}(x) \tag{8.31}$$

とすればよい．f_k はフェルミ分布関数である．

フェルミオン場の場合には，場の演算子の反交換性を考慮に入れなければならないので，N積をT積と書くことにする．今度は，温度（松原）グリーン関数は

$$S(x-x')=\langle\mathrm{T}[\psi^*(x)\psi(x')]\rangle \tag{8.32}$$

ど定義される．フェルミオン場の定理は次のようになる．

松原の定理（その2）；

任意個数の $\psi^*(x)\psi(x)$ の積 $\tilde{F}[\psi^*(x)\psi(x)]$ について

$$\mathrm{T}[\tilde{F}[\psi^*(x)\psi(x)]]=\mathrm{N}[\tilde{F}[\bar{\psi}^*(x)\bar{\psi}(x)]] \tag{8.33}$$

が成り立つ．ただし，

$$\bar{\psi}^*(x)=\psi^*(x)+\int d^4x'S(x-x')\frac{\delta}{\delta\psi(x')}, \tag{8.34a}$$

$$\bar{\psi}(x)=\psi(x)-\int d^4x'S(x'-x)\frac{\delta}{\delta\psi^*(x')}, \tag{8.34b}$$

$$\left[\frac{\delta}{\delta\psi(x)}, \psi(x')\right]_+=\delta(x-x'),\quad \left[\frac{\delta}{\delta\psi^*(x)}, \psi^*(x')\right]_+=\delta(x-x'), \tag{8.34c}$$

$$\left[\frac{\delta}{\delta\psi(x)}, \psi^*(x')\right]_+=0,\quad \left[\frac{\delta}{\delta\psi^*(x)}, \psi(x')\right]_+=0 \tag{8.34d}$$

である．ここで，$[A, B]_+=AB+BA$ と記した．

場の理論の特徴を十分に反映させるためには，ウイック積に関する定理を証明しておかなければならない．この証明は，サウレスによって1957年に確認された．

以上のようにして，虚時間領域のダイヤグラム展開法を確立した．

8-3節　虚時間フーリエ変換

松原の方法には，場の理論にはない特徴がある．第1に，虚時間に関する事柄である．場の理論での時間変数の区間は $(-\infty, \infty)$ であるが，松原理論では虚時間の区間は $(0, \beta)$ の有限区間にとらなければならない．この違いのために，松原理論は完全な場の理論の形式を備えていないのである．特に，くりこみ理論の手法を展開するとき，この区間に関する制約は致命的になる．この弱点の解消は，1957年の江沢-友沢-梅沢論文によって与えられた．彼らは，温度グリーン関数は

$$D(t+\beta)=D(x)\quad (t\in[-\beta, 0]) \tag{8.35}$$

という性質をもつことを証明した．この周期性を利用してフーリエ変換すると

$$\widetilde{D}(\omega_n)=\frac{1}{2}\int_{-\beta}^{\beta}D(t)e^{i\omega_n t}dt$$

$$=(1+e^{-in\pi})\int_0^{\beta}tD(t)e^{i\omega_n t}dt$$

$$\left(\omega_n=\frac{n\pi}{\beta},\quad n=0,\pm 1,\pm 2,\cdots\right) \tag{8.36}$$

が得られる．したがって，

$$D(t)=\frac{1}{\beta}\sum_{n=\mathrm{even}}\widetilde{D}(\omega_n)e^{-i\omega_n t} \tag{8.37}$$

なるフーリエ級数展開が求められる．

離散的な周波数の和に関して次のような公式が証明できる：

$$\frac{\omega_k}{\beta}\sum_n\frac{1}{\omega_n^2+\omega_k^2}=\frac{1}{2}+n_k\quad\left(n_k=\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k-\mu)}-1}\right). \tag{8.38}$$

フェルミオンに対してこの手法を拡張することはほとんど自明である．

これで統計力学の場の理論的手法は完成したのである．量子統計力学における場の理論的方法の展開は，1960年代に入ってフランスのブロッホとドミニクスやアブリコソフらのソ連グループによって精力的に進められた．その過程で，この国におけるオリジナルな研究が無視される結果になってしまった．しかし，アブリコソフらのグループはハラトニコフの指摘によって，またブロッホらも江沢-友沢-梅沢論文の存在を知っており，初期の論文には引用している．

今日，それらの論文を読み返してみると，超伝導理論のフレーリッヒ・モデルのくりこみ理論の役割に光を当てた北野-中野論文，中嶋論文，市村論文などの前史を経て，松原の温度グリーン関数に至り，梅沢グループのフーリエ級数展開法の開発によって有限温度の場の理論が数年の間にこの国で完成させられていったことに気がつく．超伝導現象の解明には，場の理論的統計力学の完成が不可欠であった．

場の理論的方針を貫く理論的展開は，梅沢グループと有光敏彦によって進められた．相転移に特有の有限温度での対称性の自発的破れなども，この方法によって定式化された．

付録 1

『物性論研究』誌の発刊

1942年秋，物性論懇談会が発足し，翌年の春に大阪で第 1 回の講演会が開催された．第 1 日目には，高橋秀俊，久保亮五，永宮健夫，小野 周，原島 鮮らによって17本の報告が行われ，第 2 日目には，3 つの総合講演が行われている．9 月と12月にも講演会が行われたが，会合だけでは目的は十分に果たせないということになり，『物性論研究』誌を 2 ヵ月に 1 回の目標で発行することになった．発行の事務局は，大阪（帝国）大学におき，永宮健夫が事務局長の任にあたった．世話掛には，有山兼孝（名大），犬井鉄郎（京城大），梅田 魁（北大），小谷正雄（東大），高橋秀俊（東大），原島 鮮（九大），広根徳太郎（東北大），湯川秀樹（京大）をおき，落合麒一郎（東大）が会を代表することになった．『物性論研究』の第 1 巻から第 4 巻までは，文進堂（大阪市）より活字印刷で発行された．しかし，1944年になるととても発行を続けることが困難になり，ついに休刊されることになった．

復刊第 1 号（第 5 号）は，1947年 6 月，新制の東京大学理学部物性論研究グループの編集により，ガリ版印刷で発行された．巻頭には，次のような決意が語られている：

物性論研究復刊について

1943年，我が国における物性的方面の研究者の手軽な連絡をはかり研究の促進に資するために物性論研究が発刊され，戦時中の困難な事情の下において 4 号まで刊行された．当時漸く学会雑誌の発行も困難となり遅延を重ねて

いた際，この小雑誌の存在はかなりの意義を持っていたとおもわれる．戦後２年をへた今日，なお学会雑誌の発行は意に任せずしかも我が国の研究の速やかな回復は刻下の急務である．物理学会年会などにおいて発表される数多くの労作も多くの研究者の手箱に収められひろく周知されるに至らず，研究者間の連絡も不十分である現状である．従って，ここに再び物性論研究の如きものを興そうとする意見は，既に昨年物理学会年会の時よりあったのである．しかし，当時としては甚だ困難な事情が有りなかなか実現の運びに至らなかった．

今日なお決して事情は好転しているのではないが，何よりも必要がこの復刊を要求しているように思われる．従って，本年の物理学会年会の際，関係者の意見として可能な限りこの再刊に努力することになったわけである．研究の速やかな発表，中間報告，海外資料の紹介など，研究者間の気軽な連絡機関として学会雑誌と別個の存在意義があるとおもわれる．もとより小冊子にすぎず不十分なものにはちがいないが，研究者各位において手紙の代わりとしてドシドシ投稿していただきたい．

その後，「しかし，物理学会の会誌も順調に発行されるようになり，戦後の過渡的な存在としての役目も一応終わったと考え，12号（1948年９月）を以て終刊」された．

半年後の1949年２月に再び第13号が事務局のおかれていた大阪大学理学部の物性論懇談会によって発行されることになった．このような紆余曲折は，当時の研究状況の複雑さの現われでもある．『物性論研究』は106号までガリ版印刷で発行され続けられた．「物性論懇談会々則」と「投稿規定」が41号（1951年８月）に整理されている．どのような経緯でこれが作られたのかは特に記されていない．101号（1956年10月）にこれらの改正されたものが載っている．

確かに『物性論研究』は，発行部数も限られており，ガリ版印刷である上に日本語で書かれた論文ということで，プライオリティーを主張できないと考えられているが，この雑誌が戦後の一時期に研究者の間で大きな役割を果たしてきたことは否定できない．また，この体裁の雑誌を我が国の研究者が発行し続けたことを，今日のわれわれは高く評価しなければならない．

1957年3月までの『物性論研究』の重要性を示すデータの1つとして，掲載された論文数を見ておこう：

第1号から4号まで： 9編
第5号から30号まで： 196編
第31号から55号まで： 269編
第56号から80号まで： 267編
第81号から106号まで： 307編 （計1048編）

平均すると各巻ごとに10編に近い論文が発表されていたことになる．

これらの中には，後になって外国の欧文学会誌に翻訳，掲載されたものも少なくない．しかし，原著であるにもかかわらずそのような形式をとらずオリジナリティを主張しようとしなかった著者も何人かいた．また，諸外国での状況が伝わってきにくかったために，どの程度のオリジナリティの主張が可能かを測りかねていた研究者もいたと聞いている．事実，これらの中のいくつかの論文を今日の段階で読み返してみても確かに重要な展開が含まれるものが数多く発見される．筆者は今回は不可逆過程論の展開にかかわる部分に焦点を当てて分析を試みたが，他の領域の研究についても同様の分析と科学史的整理を試みられてしかるべきであろう．

会員数は，1949年には350名前後であったが，1953年には440名に達していた．発行部数は，470部程度であった．発刊の事務局は東京大学から大阪大学に移され，主として永宮健夫と小島忠宣の努力によって第106巻まで発行されたのであったが，この間には困難な事情が発生しなかったというほど平坦なものではなかった．1954年に事務局より「廃刊するか続けるか」（第71号）の問題が提起されている．これについて約半年間の誌上討論（第71号から75号）の末，新しい編集の方針が確立し発行を続けて行くことになった．この間の記録は科学史的に見て価値が高いと考えなければならないので，以下にまとめておくことにする．

「『物性論研究』の今後の方針について」（要約）（永宮健夫）

戦後しばらくの間は，J. Phys. Soc. Japan（日本物理学会）や Prog. Theor. Phys.（京都大学基礎物理学研究所）の論文掲載困難な事情を緩和する目的で『物性論研究』は役立った．本誌の投稿論文数はあまり変動なく推移しているが，以下の事情のために廃刊を考えざるを得ない．この雑誌の編集から発送に至るすべての事務は小島忠宣君（当時，助手）と研究室一同の奉仕で切り盛りしてきたが，大変な重荷である．したがって，次のどれかが考えられよう：（1）廃刊，（2）事務局の移転，（3）事務員を雇って続行する．

（1）71号（1954.2）：

・伏見康治（阪大）　本誌の発行が，大変であることをはじめて知った．同じ大学にいながらそのことに気づかなかったのはうかつであった．『物究』も他の雑誌と同じように受け取っていた読者が多かったであろう．この雑誌は自分達の雑誌であったのだ．それなのに，永宮研の犠牲的精神にあまえて自分から苦労することを忘れた．『素研』は素粒子論グループの手によって発行されて，事務局は半年交替で各地の研究機関が担当している．自分のことは自分での民主自治の精神に貫かれている点は高く評価しなければならない．実務が分散される一方で，研究者間の関係も密になり共通して対処するという基盤が出来よう．機が熟したので，「物性論グループ」結成を提案したい．

（2）72号（1954.3）：

・名大Ｓ研　研究室での討論の末，次の試案を提案する．1）『物性論研究』は速報・連絡機関としての機能を残し存続させる．従来の準論文形式を廃止しレター形式とし，物理的考察を重視する立場から長さを制限する．相互批判が explicit に行えるように談話室を設ける．2）運営については伏見案に賛成である．従来，グループ結成が出来なかったのは物性論の課題が多岐にわたり密接な連絡の必要性が乏しかったからであろう．本誌を利用する人々がグループを結成することは可能であろう．会費を値上げして，事務員をおく案には反対である．今までの経験を分かち合う立場から，皆で苦労し

てみるのも意味深い．各地のセンターで半年交替で発行する『素粒子研究』の経験もあり可能と思われる．3）グループが結成され，若い研究者のシンポジュウムなどが計画されることを待望する．

・平原栄治（島根大）　地方の研究者が『物性論研究』から多くの恩恵を受けてきた．実験家も必要な理論を手軽に読むことが出来る．次の方法で存続して欲しい．

（編集）今までのように大阪大学にお願いしたい．（経費）各大学の研究室から会費を徴収する（1口千円）．（グループの結成）賛成である．（雑誌の内容）グループが結成されたときには，各グループの活動を紹介する欄を設ける．

・奥田 毅（大市大）　廃刊には反対．如何に語学の達者な人にとっても母国語ほど自由に駆使できるものはなかろう．自由に語り，容易に意見発表のできる本誌を維持して行きたい．発行の労苦の提供を申し出たい．

・横田伊左秋（新大）　廃止には反対である．世界的な水準を維持してきたといえる我が国の物性論研究の今後の発展のためにも本誌の役割は欠かせない．地方の研究者にとって最新情報が得られる唯一の手がかりである．事務局を移しても困難な事情は改善されないのではないか．値上げ案には賛成する．

・森田 章（東北大：仙台での討論のまとめ）　今まで果たしてきた意義は大きく，当然存続させるべきである．掲載論文は原著に近いものであったが，これを改めて速報に近いものにしていく．場所を移したのでは少々不便である．専従者をおく．

・杉田元宜（一橋大）熟練したプリント屋は無形の資本である．本誌の体裁は他のグループのものに比べて立派である．本誌は国際的にも名が知られてきたので権威あるものに改めてはどうか．レター以外のものは他日欧文で書くとしておく．なお，ドイツの研究者が文句をつけたということであるが，学問のプライオリティーは，ヒマラヤの奥地でサンスクリット語で大論文を書いたとしても良い訳で，欧文以外は困るということにはならない．しかし，世界の文化のためには，人に分かる言語を用いるのもエチケットかもしれない．

（3）73号（1954.4）：

・伏見研（阪大）　「マワリもち」が最も良い．分担は，九州・大阪・京都・名古屋・東京・東工大・東北大とし，任期は半年とする．将来，基研に物性論関係の所員が配置されたときにはそこにおくのが望ましい．事務員を一人雇う．

・小野 周（九大）　『物研』の果たしてきた役割は大きい．正式の発表機関が存在するけれども，「正式に発表する前に多くの人と意見交換する」ということの重要性は以前と変わりない．今までのやり方について反省し，発行を継続すべきである．事務員を雇うことにして，会費を値上げする．本誌は，研究連絡のための雑誌であるという性格をはっきりさせなければならない．

・千原秀昭（阪大化）　労は大変でも継続する方が良い．第1に，投稿論文が減少せず一定であることはこの雑誌の価値が認められている証である．第2に，物理学会の雑誌の発行まで相当の日数を要しているし，negative work まで掲載することはない．第3に，Chemi. Abs. では速報性が重視されている．priority の点で問題があると聞くが，要はいかなる研究がなされているかという点に尽きる．可能な限り継続していただきたい．

・赤尾文雄（阪大理）　以下の理由により継続を希望する．『物研』が発行されてきたことは事務局の努力であったと同時にこの雑誌の利用価値が高かったからでもある．物性論の研究は，その性格上多岐にわたっており，物性論を冠するだけではなかなか結び付きにくい．そこに本誌の1つの役割があった．したがって，形式的なグループを結成するよりも専門毎の懇話会を通じて事務局に協力するのが先でないか．邦文で発表できるのはこの雑誌しかない．会費は，漠然と考えていたが現状でも高いと思う（会計報告がないのではっきりしないので，一度報告願いたい）．事務局員を雇ってもよいが，編集責任は研究者でなければならない．会誌は皆のものであるからには，編集者も適当に交代すべきである．

・堀江忠男（阪大理）　貴重な研究の迅速にして正確な発表がなされるのが望ましい．この意味からも廃刊するのではなく育てて行くべきである．以前に，Proc. Physico-Math. Soc. Japan の事務局を担当した経験から発行事

務はなかなか大変なことは理解でき，専従員をおくしかないと思う．仕事の性格上，大学事務職員を配置することを真剣に考えてみるべきである．

・桐山良一（阪大化）　『物研』の論文には懇談会にふさわしくないまでの原著が掲載されている．問題提起といったものは気がひけて投稿できない．物理学会の出版事情も戦争直後ほどではなくなってきたので，これほどのものは，Journalに載せるべきである．今の編集方針では，会費は益々高くなりいずれ破綻しよう．事務の分担も会員の会費も軽減し，事務局は一定期間で交替するようにする．

以上のような誌上討論を経た後，『物性論研究』の発行は継続されることになった．

76号（1954.7）（小島忠宣記）

『物性論研究』の刊行を今まで通り継続した方が良いか否か，また存続するとすれば編集をどうすればよいのかという問題につき，71号誌上で御意見を伺いましたが，これについて関心をもたれた方々から多数の回答が寄せられ，4月の物理学会分科会の時にも有志の方にお集り願って討論していただきました．その内容は72号以下に掲載されていますので既にご承知と存じますが，要約すると；1）ほとんど全部の方が廃刊に反対．2）編集は研究者の多い大学の間でまわりもちにするか，従来どおり阪大で編集する．これはまわりもちよりも阪大で続けるという意見の方がやや多数でした．3）会費を値上げして事務員又はアルバイトを雇う．これは大部分の方がやむをえないという意見．4）雑誌の内容について，現状は論文発表誌の観があるがもっと速報・連絡機関としての機能を強調する方向にもっていったほうが良いという意見が多数寄せられました．しかし，論文発表誌という性格を残したいという方も若干ございました．また，会費を軽減するために投稿頁数を制限せよいう案や別刷代を値上げしてはどうかという案もありました．

永宮研究室で以上のご意見を参考にし検討した結果，一応，学生アルバイト1名（1ヵ月4千円程度，この経費は会費の中に割り込む）を雇って今しばらく永宮研究室で編集を続ける．研究者相互の連絡・討論に資するために

レター，談話室，ニュースの欄を設ける．別刷り代を研究費で支払われる場合は，できれば１ページにつき２円の割合で払っていただくということになりました．

第106号以降は，投稿規定と物性論懇談会々則が決められ，京都の吉岡書店から発行されることになり，体裁も少し整い保存状況も良好になったと聞いている．

付録2

不可逆過程論の研究会から

2-1 『非可逆過程の量子統計力学』(基礎物理学研究所；1957.7)
物性論研究2集2-3，450-459 (1957)*)

この研究会の目的は，「最近我が国で発展した非可逆過程の量子統計力学について，研究当事者および，深い関心を抱く人々が集って討論し，既に得られた成果を整理したり，残された問題点を明確にすることによって，今後の発展に対する見通しと，強固な研究態勢を作ろうということ」にあった．テーマは大きく2つに絞られた：1）諸方法の関連と基礎仮定，2）非可逆性の問題と具体的応用例．

第1テーマに関して，中野藤生，中嶋貞雄，山本常信，橋爪夏樹，豊沢豊が報告している．中野は有効ポテンシャル法について報告し，中嶋は熱的不可逆過程論を展開した．山本は，中嶋と中野の方法の関連性について論じた．橋爪はリゾルベント $(H+\lambda V-l)^{-1}$ の展開式と減衰理論の比較から3次摂動の項に相違が現われることから，ヴァン・ホーヴ理論に疑問を投げかけている．豊沢は，系の辿る経路の分散を論じた．

松原武生は，この研究会の印象を次のようにまとめている．「久保，富田両氏の磁気吸収の一般論が出た後，同じ考え方を電気伝導に適用して中野氏が電気伝導度の一般式を導いたが，その際問題が二つ現われた．一つは，一般式を如何に実用式に処理するかと云う問題，一つは平衡を破る攪乱がハミルトニア

*)［補注］以下は，松原武生による報告を著者一柳が摘記したもののように見える．〝2-7〞とあるが，原稿にそれに続く節はない．(江沢，以下の脚注も同じ)．

ンで表わされない熱的非可逆過程に理論を拡張するにはどうすればよいかという問題である．第一の問題に対する中野氏の最近の解答が，“effective potential” の方法であるが，これは元々の一般式が持っている厳密性を犠牲にしている点で問題があって，多くの議論が出た．

第2の問題を解決するのに，久保，横田，橋爪氏等は電気伝導の一般論を Onsager のゆらぎの理論と，Botlzmann 流の気体運動論に対応づけ，それから熱的非可逆過程の輸送係数の一般式を見出そうとした．その際，Onsager 理論を援用するやり方では量子効果を表わす積分 $\int_A^B d\lambda\langle\quad\rangle$ が表われてこなかった．中嶋式が示したのは非可逆過程の熱力学に根拠をおき，それと並行した統計力学的な取扱いを正しくすれば，量子効果も含めて熱的輸送係数が間違いなく求められる」ということである。

第2のテーマに関して富田和久は磁気共鳴吸収におけるエントロピー生成を，磁場がある場合の変分原理の立場から論じた．変分原理とエントロピーの定義に矛盾があることを示した．北野芳治は観測理論の立場からエントロピーを論じた．斎藤信彦は，ブラウン運動論の立場から不可逆過程論を展開し，応答理論で初期条件をカノニカル分布にとるのではなく，任意の状態から出発することにすると現象論的式にゆらぎ部分が加味されなければならないと論じた．並木美喜雄は，場の理論における輸送問題を中嶋の方法を利用して考察した．北野芳治は格子場を論じ，糟谷忠雄は磁場があるときの不純物伝導の具体的計算法を提案した．

最後に，一般討論の部分について記録が残っているので収録しておく*)．

久保：中野氏の “effective potential” の方法は要約すれば次のようになるだろう．巨視的な operator の完全系 $x_1, x_2, \cdots\cdots=\vec{x}$ を用いて density matrix を

$$\rho=\text{const.}\exp[\vec{\xi}\vec{x}]$$

で与える．$\vec{x}$ の平均値 $\langle\vec{x}\rangle=\mathrm{Tr}(\rho\vec{x})$ が各時刻で正しい値になるように $\vec{\xi}$ の

*)［補注］松原の報告（物性論研究，前掲）にも記載されているが，言葉づかいに細かなちがいがある．一柳が別の記録をもっていたのだろうか．

時間変化をきめると

$$\frac{1}{\Delta t}[\vec{\xi}(t+\Delta t)-\vec{\xi}(t)]=-\vec{\xi}(t)C(\Delta t) \tag{6}$$

の形の方程式が得られる．微視的には充分長く，巨視的に充分短い Δt に対し $C(\Delta t)$ が plateau value をもてば(6)は微分方程式

$$\frac{d\vec{\xi}}{dt}=-\vec{\xi}C \tag{7}$$

でおきかえられる．これを解いて種々の輸送係数が求まる．そこで起る疑問は，

（1） 巨視的 operator の完全系とは何か？

（2） 巨視的な量の定義．

（3） 如何なる条件の下に $C(\Delta t)$ は plateau value を持つのか？

（4） ξ_n の物理的意味は何か？

中野：ξ_n は x_n に対する熱力学的な effective potential というべき量である．

久保：ξ_n は外から Control できる量ではない．外があるとき(7)は正しくなく，

$$\frac{d\xi}{dt}=-(\vec{\xi}-\vec{\Xi})C \tag{8}$$

となるはず．$\vec{\Xi}$ は外場を固定したとき，ξ がこれに向って tend するような値．

中嶋：巨視的な量を扱うのには Schrödinger eq を追う必要はない．中野氏のような扱いでよいと思う．

中野：巨視的な量に対する phase point は余り動かぬひろがった分布をもつはずで，これに対して microcanonical 分布を考えて行けばよい．

山本：巨視的な operator の定義についての提案，ある時刻の $\{x_n\}$ と t 秒後の $\{x_n(t)\}$ は一般に

$$x_n(t)=\sum_m a_{nm}(t)x_m+y_n(t) \tag{9}$$

の形で結ばれる．$x_n(t)$ の中，元の $\{x_n\}$ が張る空間からはみ出た部分 $y_n(t)(\{x_n\})$ が系の平均的な振舞に邪魔をしないようなとき $\{x_n\}$ の組を巨視的な operator と呼べばよい．実際 $a_{nm}(t)$ をきめて trire equilililrium の density p_0 で平均すると $\int_0^B d\lambda\langle\ \ \rangle$ のない輸送係数が，又 local equilibrium を表わす

denrity で平均すると正しい輸送係数がでる．一体 $\int_0^\beta d\lambda\langle\quad\rangle$ は本当なのか？ 例えば micro canonical 分布を使えばこの積分は出ない．

中嶋：$\int_0^\beta d\lambda\langle\quad\rangle$ が本質的役割をする例は diamagentism の場合であるが，他の場合この積分がどんな物理的効果をもつのかよくわからない（宿題10）．

久保：巨視的完全系で density を表わし，平均値を各時刻で合わすということは一体どんなことをしているのか？　またそのときの fluctuation は小さいのか？　(7)から導かれる結果はもはや厳密ではないはずである．

山本：(7)はマルコフ過程に帰着させていることを意味する．単純なマルコフ過程ならゆらぎの相関が輸送係数になっているはずだが詳しい議論はまだない．

中野：線型近似の範囲では平均値を合わせると自乗偏差まで合う．

糟谷：中野氏のようにやらず，mechanical に追いかけるのがどうして悪いのか？　effective potential の方法がどこまで使えるか明かにすることが大切だ．

久保：一般式は現実性にかけるうらみがある．併し計算法として Bloch eq を出したければ，ある近似で出せるし，色々の意味を含んでいる意味で価値はある．

富田：$C(\varDelta t)$ が plateau value を持つ為の条件を調べるには，ハミルトニアンの構造にふれなければならないのではないか．又そこまで突込めば，はじめに仮定した local equilibrium も出て来るのではないか．例えば，スピン系の例で heat bath (lattice) まで入れたハミルトニアンを採り，lattice は canonical 分布とすればスピン系も local equilibrium として canonical になる．

豊沢：heat bath は本当に必要か？　孤立系で充分でないか？

久保：$C(\varDelta t)$ の plateau value が存在するか否かは heat bath に関係している．マルコフ過程になるためには lattice がはげしく揺れていて interaction の correlation time を充分短かくすることが必要だから．

中嶋：問題を practical と essentical の二つに分けた方がよい．

久保：Kinetei theory の merit は stachastei process の image を与えてく

れることだが，本当にそれが必要だろうか．

ハミルトンを与えて transition probability を求めることは，例えば damping theory でやれる．しかし個々の transition がマルコフ過程として続いて行くかどうかは別の問題である．van Hove の理論がそこまで証明したのだったら，それは大したものであるが，しかし conductivity を求めるのに必要なことは

$$\int_0^\infty dt \int_0^\beta \langle j(0) j(t+i\hbar\lambda)\rangle d\lambda \tag{10}$$

を計算することだけである．この式は全く厳密であり，これを計算することは

$$\int_0^\infty \delta e^{-\Sigma t} e^{iHt} e^{-iHt} dt$$

を求めるのと本質的に同じ．従って Schrödinger の方程式を初期条件の下にとくのと同じである．一方 Schrödinger eq の解を formal に

$$\Psi = \frac{1}{2\pi i}\int \frac{e^{-pt}}{p-iH}\Psi_0\, dp$$

と表わし，これを二次の摂動で止めて，Ψ に対する微分方程式の形式に直すと，それは，Bloch eq を解くのと同じ結果になる．つまり Bloch eq の基礎にあるマルコフ過程はこの近似で出るものである．併しこの過程を追求することが大事だとは思はれない．場合によってはマルコフ過程が続いていることも怪しい．

松原：(10)だけを計算すればよろしいというのでは，非可逆性がどうして現われるかという問題はどうなるのか？

久保：(10)はすべてを含んでいる．非可逆性があれば，そのように非可逆性がなければ又そのように結果が出るはず，非可逆性を特に見たければ非可逆性を含むような現象論の方程式を別に導けばよい．(宿題11)

並木：damping solution があるということが，非可逆性があるということだ．

中嶋：結局二つの立場がある．

(1)　電気抵抗が計算できさえすればよい．

(2)　電気伝導度 σ の一般式が本当に収斂することを証明しなければ気がすまない．

山本：σの一般式をもっているような有利な条件の下にSchrödinger eq.からstochastic eq.が引き出せれば有用だと思う.

『討論で出た宿題』

1．外場とchemical potentialは同等に扱えるか？　2．van Hove理論は正しいか？　3．経路の分散と物理量の分散，4．磁場があるときのentropy productionとvariation principle，5．Brown motionの理論　6．He Ⅱの輸送現象．二流体モデルの基礎づけ，7．damping solutionが自由度∞で存在することの証明，8．phonon driftの問題，9．電気伝導に関する糟谷理論はrelaxation timeにどんな分布を仮定したことに相当するか，10．$\int_{\Delta}^{\beta} d\lambda\langle\ \ \rangle$の意味，11．irreversibleなmacroscopic equationの導出，12．非線型理論はつくれるか，13．観測による攪乱の問題，14．微分方程式で記述できないdiffusion，15．Hall効果，16．一般的な変分原理，17．polaronのmobility.

2-2 『ダイナミックな多体問題』（物性研究所～；1960.5）『物性論研究』2集8-6，506-510（1957）報告者 久保亮五，中嶋貞雄

いわゆる非可逆過程の一般論が我々日本のグループによって展開され，線型輸送現象に関するかぎり，輸送係数の一般公式を確立することに成功しました．しかし，この一般論は次にのべる二重の意味において形式的です．

第一に，非可逆性，つまり，力学法則の確率法則への転化，が多体系のいかなる特徴をいかに反映しておこるのか，という最も基本的な問いにたいする解答は（部分的，直観的なものは別として）まだ与えられておりません．

第二に，この一般論を具体的な問題に適用する場合に必要とされる近似方法が十分に展開されてはおりません．この場合，もちろん具体的な問題に具体的な答をあたえることが第一の目的にはちがいありませんが，同時に，ある近似法が有効であるとすれば，それはかならず力学法則の確率法則への転化を，その具体的な問題に即した形において，反映しているはずです．逆に，有効な近似法をさがす場合に，このことがはっきり意識されているべきでしょう．

この2本の脚をしっかりふまえて多体問題を攻撃しようというのが，趣旨で

あったわけですが，具体的な事情としては，基研の長期計画としてとりあげられている「多体問題」の研究会と，この研究会とが，ある意味で相補的になること，および6月にUtrechtで開かれる多体問題国際会議への準備となること，も目的でした.（中略）

1：具体的な問題

a）共鳴吸収

富田によって，主としてpressure broadeningを例にとって，確率過程論的な模型がどんなふうに利用され，またこれにたいしてどの程度の基礎づけをすることができるか，解説されました.

なお富田は，空間的均一性のない問題，たとえばスピン拡散の問題は未解決であることを強調しました.

大野はpressure broadeningの問題をMontroll, Wardの立場から取扱いました.

b）中性子回折

松原がvan Hove理論およびRiste等のFe_3O_4に関する実験を簡単に紹介し，強磁性体のCurie点附近における異常散乱を取扱うために，spin dynamicsの理論を展開する必要のあることを強調しました.

c）伝導

中嶋は，久保理論の立場からすれば，低周波よりも高周波伝導のほうが単純であり，これにもっと注目すべきだと強調しました．また，SilinがLandauのFermi液体の理論をメタルの異常表皮効果に適用し，電子間相互相関が100%ちかい効果をあたえる，という結論を出していることを紹介しました．これについて，電子間のクーロン相互作用を考えるばあい，電子に作用する有効電場として何をとるか，に注意すべきでだというコメントが豊沢から与えられました.

2：近似法の問題

橋爪は，不純物散乱によって抵抗がきまる場合（つまり一電子問題に還元できる場合）について，密度行列でなく，電子速度の運動にダンピング理論を適

用しました．そうすると，Boltzmann-Bloch 方程式の適用限界に関する有名な Peierls の批判が避けられます（つまり，速度の緩和時間を τ とすると，理論の適用限界は $\tau \gg \hbar/E_F$）．この仕事は，エルゴード定理とか非可逆性が勝手な力学定数にあてはまるものでなく，巨視的変数についてのみあてはまるものだ，というよい例になっているとおもわれます．

輸送係数にたいする一般式が，中野と森によって変分原理の形に定式化されたことは，すくなくとも形式上の一収穫です．森はさらに，この変分原理が，具体的な近似法としても役立つものにするよう努力を続けています．目下のところは，二次摂動論の近似で従来の Boltzmann 方程式に関する変分原理がえられることや，不純物体伝導の問題で Conwell 近似が簡単に出せることなどがわかっていますが，有力な近似法を展開するためには，もうひとつ，多体系に関するふかい洞察を必要とするようです．

3：一般論

久保は統計力学の基礎的問題に critical review をあたえました．熱平衡系の統計力学の等確率原理を基礎づけるばあいでも，ゆらぎの時間的変化を追及することまで考えに入れたら，Landau-Lifshitz のテキストや Blatt の立場ではどうしようもないことが指摘されました．マクロな力学系について，我々が測定を通じて prepare するものは，たしかに確率的でありますが，しかしだからといってひきつづきおこる時間発展が確率的になるという保証はありません．したがって理論の目的は，マクロな体系の運動を支配する確率過程的法則をあきらかにし，かつこれを基礎づけることにある，と要約することができます．これと関して，エルゴード定理は特定の系の特定の物理量について成立するはずのものであり，測度不変性だけをつかういわゆるエルゴード理論は，物理屋にとっては無用の長物だとはいわないまでも不足であるという不満がのべられました．

このエルゴード理論の非常に要領のよい紹介が加藤によってあたえられました．こういう物理屋のセンスにぴったりする解説が，どうして岩波の応用数学講座あたりにみい出せないのか，ふしぎです．

橋爪は古典気体運動論を基礎づける Bogoliubov 理論，及び van Hove の量

子論を紹介しました．van Hove の仕事は立派であるに違いありませんが，ad hoc な前提をおきすぎている，という印象を受けます．ちか頃，Green 函数の階級方程式の鎖を切って閉じさせる近似法が流行してきましたが，こうして相関を打切ることはふつう形式的におこなわれていて，系統的な近似法（つまり誤差をおさえることができる近似）にはなっていません．この点，Bogoliubov の古典気体論は唯一の例外で，今後の発展のひとつの模範といえるでしょう．

4：今後の問題点

時間切れであまり詳しい討論はやりませんでしたが，次のような問題が指摘されました．

α. spin diffusion　β. 強磁性共鳴吸収の巾．スピンのマクロな運動方程式　γ. 伝導理論において，電子に働く有効電場をどうとるべきか　δ. Bogoliubov の古典気体論にならって，多体 Green 函数が一体 Green 函数の汎函数になるような特解をもとめること（Landau Fermi Liquid はその一例とみられる）　ε. X 線スペクトルにたいする不純物の影響　η. pressure broadening を non-adiabatic な場合，ionized gas の場合について展開する．

以上で，研究会からだいぶ時日が経過していますので，筆者が記憶をたどって記したため，非常に主観的な報告になってしまったことをおわびします．

文献

序論

［1］ 橋爪夏樹，a）『統計物理学の進歩』，裳華房（1981），24-68「統計力学の発展と久保理論―線形応答理論の前後―」. b）「統計力学における久保理論」『日本物理学会誌』**27**，585-593（1974）.

［2］ 中野藤生，「電気伝導度の公式をめぐる感想」『科学』，岩波書店，**54**，119-120（1984）.

［3］ 中嶋貞雄，「物性論研究の思い出」『固体物理』**20**，59-64（1985）.

［4］ 中嶋貞雄，「線形応答理論の成立」『日本物理学会誌』**51**，99-705（1996）.

［5］ N.G. van Kampen: The Case against Linear Response Theory, Physica Norvegica **5**, 279-284（1971）.

［6］ 小嶋 泉，「場の量子論と非平衡・不可逆過程」『物性研究』**47**，5（1987），『素粒子論研究』**74**，6（1987）.「エントロピー生成とvan Hove Limit」『物性研究』**51**，11（1988），『素粒子論研究』**78**，2（1988）. これらは基礎物理学研究所の研究会『進化の力学』の報告である.

［7］ H. Nakano, Linear Response Theory — A Historical Perspective —, Int. J. Mod. Phys. **B7**, 2397-2467（1993）. この論文からは，中野理論が何を問題にしてきたかを知ることができる.

［8］ M. Ichiyanagi, Conceptual Developments of Non-equilibrium Statistical Mechanics in the Early Days of Japan, Phys. Rep. **262**, 227-310（1995）. この論文には，本書で触れることのできなかった文献も収録されている.

［9］ H. Takahasi, Generalized Theory of Thermal Fluctuations, J. Phys. Soc. Japan **7**, 434-446 (1952).

［10］ K. Umeda, Zur Blochschen Integralgleichung, Sco. Pap. Inst. Phys, Chem. Res. **39**, 342-347 (1942).

第1章

［1］ 高林武彦，『熱学史』，日本科学社 (1948)，海鳴社 (1999)．

［2］ M. Sugita, a) Über die Thermodynamik der nicht reversiblen Erscheinungen, Proc. Phys-Math. Soc. Japan **14**, 579-591, 636 648 (1938). b) Über die Boltmannsche Relation in der Thermoelectrizität, Proc. Phys-Math. Soc. Japan **15**. 12-29 (1933).

［3］ 杉田元宜，『熱力学新講』，地人書館 (1948)．

［4］ A. Einstein, a) Kinetische Theorie des Warmegleichgewichts und des zweiten Hauptsatzees der Thermodynamik, Ann. der. Phys. **9**, 417-433 (1902). b) Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik, Ann. der. Phys. **11**, 170-187 (1903). c) Zur allgemeinen molekularen Theorie, Ann. der. Phys. 14, 354-362 (1904).

［5］ N. G. van Kampen，前掲．

第2章

［1］ 伏見康治編，『量子統計力学』，共立出版社 (1948)．

［2］ 石原純他訳，『アインシュタイン全集』(第三巻)，改造社 (1924)．アインシュタインの熱力学に関する全論文が収録されている．

［3］ K. Husimi, Some Formal Properties of the Density Matrix, Proc. Phys-Math. Soc. Japan **22**, 264 (1940).

［4］ K.Husimi, The Phase Integrals and Thermodynamics, Proc. Phys-Math. Soc. Japan **20**, 757-769 (1938).

［5］ T. Sakai, The H-Theorem in Quantum Mechanics, Proc. Phys-Math. Soc. Japan **19**, 172-189 (1938).

［6］ 坂井卓三，「量子統計力学におけるH定理」『物性論論集（1）』，67-

80，丸善（1941）．

［7］ 伏見康治，「量子力学におけるエルゴード定理の v. Neumann による証明について」『科学』7，527-531（1937）．

［8］ 伏見康治，「古典力学における断熱定理に就いて」『物理学講演集（1）』，53-66，丸善（1941）．「問題とするのはエルゴードの問題である」という宣言ではじまっている．

［9］ 『エルゴードの問題』（岩波講座・物理学，VI. B），岩波書店（1939）．

［10］ S. Ono, The Long-Time Behavior of Quantum Mechanical Systems, Mem. Fac. Kyushu University **11**, 125-140（1949）.

［11］ 萩原雄祐，『天体力学の基礎』（第一編），河出書房（1947）．

［12］ J.G.Kirkwood, The Statistical Mechanics of Transport Processes, J. Chemical Physics **14**, 180-201（1946）.

［13］ 山本常信，「Brown運動の統計力学（1）」『物性論研究』**57**，66（1952）．

［14］ 小野 周，「量子統計における輸送現象の理論（4）」『物性論研究』**61**，62（1953）．

［15］ 森 肇，「非可逆過程の統計力学（1）」『物性論研究』**61**，80（1953）．

［16］ 中嶋貞雄，「輸送現象の量子論（定常拡散）」『物性論研究』 **2** 集，4-4，467（1958）．

［17］ S. Nakajima, On Quantum Theory of Transport Phenomena — Steady Diffusion —, Prog. Theor. Phys. **20**, 948-959.

第3章

［1］ 杉田元宜，『過渡現象の熱力学』，岩波書店（1950）．

［2］ 中嶋貞雄，「電気抵抗計算法について」『物性論研究』**88**，45（1955）．

［3］ 中嶋貞雄，「非可逆過程の熱力学と量子統計力学」『物性論研究』**102**，24（1956）．

［4］ H.Takahasi, Über die Beziehungen zwishen dem reallen und imaginären Teil einer frequenabhangigen, Proc. Phys-Math. Soc. Japan **23**, 548（1941）.

［5］ I.Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience Publishers, New York, 1955.

［6］ 右衛門左重雄，a)「ガス体系に対するOnsagerの相反定理を統計力学的方法によって導き出すこと」『物性論研究』**71**，62-74 (1954)．b)「非可逆過程におけるエントロピー生成と現象論的関係についての統計力学的考察」，『物性論研究』**74**，69 (1954)．

［7］ 右衛門左重雄，「Le Chatelier-Braun Principle と Stationary States について」『物性論研究』**75**，7 (1954)．

［8］ 橋爪夏樹，「熱平衡から遠い状態の熱力学」『科学』**44**，458-465 (1974)．

［9］ Glansdorff and I. Prigojine, *Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley-Interscience, London (1971). 松本 元・竹山協三訳『構造・安定性・ゆらぎ―その熱力学的理論』，みすず書房 (1977)．

第4章

［1］ H. Takahasi, Generalized Theory of Thermal Fluctuations, J. Phys. Soc. Japan **7**,439-446 (1952).

［2］ L. J. F. Broer, On the Dynamical Behaviour of a Canonical Ensemble, Physica **17**, 531-542 (1951).

［3］ Proceedings of the International Conference of Theoretical Physics 1953 Kyoto and Tokyo (1954 Published by the Organizing Committee, Science Council of Japan).

［4］ 橋爪夏樹，a)「線形散逸系に於ける状態量のゆらぎについて」『物性論研究』**45**，63-68 (1951)．b)「線形散逸系に於ける状態量のゆらぎについて（2）」『物性論研究』**46**，92-94 (1952)．c)「熱源及び質量源をもつ線形散逸系のゆらぎについて」『物性論研究』**64**，32-38 (1953)．

［5］ 橋爪夏樹，a)「ブラウン運動論に於ける経路の確率について（1）」『物性論研究』**80**，52-58 (1955)．b)「ブラウン運動論に於ける経路の確率について（2）」『物性論研究』**81**，55-65 (1955)．c)「ブラウン運動論に於ける経路の確率について（3）」『物性論研究』**82**，31-39 (1955)．d)「ブラウ

ン運動論に於ける経路の確率について（4）」『物性論研究』**85**，55-65 (1955)． e）「ブラウン運動論に於ける経路の確率について（5）」『物性論研究』**87**，109-119 (1955)． f）「ブラウン運動論に於ける経路の確率について（6）」『物性論研究』**88**，11-20 (1955)．

[6] 堀 淳一，a）「非可逆過程の熱力学インピーダンスによる取り扱いとLangevin方程式による取り扱いとの関係について」『物性論研究』**75**，36-43 (1954)． b）「熱力学インピーダンスのとり得る形について」『物性論研究』**98**，26-34 (1956)．

[7] N. Hashitume, M. Mori and T. Takahashi, A Derivation of Generalized Semi-Classical Langevin Equations Based on the Feynman Path-Integral Approach, J. Phys, Soc Japan **55**, 1887-1893 (1987).

[8] 佐藤 洋，「熱平衡にある開いた系の遷移確率について」『物性論研究』**53**，33-40 (1952)．

[9] 佐藤 洋，「Boltzmannの輸送の式とその揺らぎ」『物性論研究』**67**，91-100 (1952)．

[10] 中野藤生，「ブラウン運動の理論」『物性研究』 **1**，335-342 (1964)．

[11] 斎藤信彦，並木美喜雄，「Brown運動論，量子力学，統計力学における類似性について」『物性論研究』**78**，95-110 (1954)．

[12] 斎藤信彦，「Onsagerの相反定理の一つの導き方及びPopovの理論の批判」『物性論研究』**95**，138-146 (1954)．

[13] H. Mori, Transport, Collective Motion and Brownian Motion, Prog. Theor. Phys. **33**, 423 (1965).

[14] I. Ojima, Entropy Production and Nonequilibrium Stationarity in Quantum Dynamical Systems. Physical Meaning of van Hove Limit, J. Stat. Phys. **56**, 203-226 (1993).

第5章

[1] 久保亮五，「緩和現象について」『日本数学物理学会誌』**16**，243-250 (1942)．

[2] J. Richardson, Noise in Driven Systems, IRE Trans. -Inf. Theory

IT-1, 62-65 (1955).

［3］ 片岡信二,「緩和現象への力学モデルの適用について」『物性論研究』**14**, 28-30 (1949).

［4］ 杉田元宜, a)「変化する電場の下にある誘電体の理論（1）」『物性論研究』**10**, 26-33 (1948). b)「変化する電場の下にある誘電体の理論（2）」『物性論研究』**10**, 33-33 (1948). c)「変化する電場の下にある誘電体の理論（3）」『物性論研究』**11**, 36-46 (1954). d)「変化する電場の下にある誘電体の理論（4）」『物性論研究』**12**, 8-14 (1954).

［5］ 杉田元宜,『熱力学及び分子統計論』, 南江堂 (1957).

［6］ 橋爪夏樹,「Damping Velocityの方法」『物性論研究』2集7-6, 552-566 (1954).

第6章

［1］ S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*, Chap. 8, p. 156. North-Holland, Amsterdam, 1961.

［2］ a) 富田和久,「メタン結晶における陽子の磁気共鳴吸収について」『物性論研究』**46**, 147-183 (1952). b) R. Kubo and K. Tomita, A General Theory of Magnetic Resonance Absorption, J. Phys. Soc. Japan **9**, 888-919.

［3］ K. Umeda, Zur Blochsche Integralgleichung, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **39**, 342-347 (1942).

［4］ 中野藤生, a)「ひとつの電気伝導計算法」『物性論研究』**84**, 25-34 (1955). b)「電気伝導計算のノート」『物性論研究』**88**, 53-60 (1955). c)「電気伝導計算のノート」『物性論研究』**104**, 11-19 (1957). d)「不可逆過程の理論」『物性論研究』**104**, 20-33 (1957). e)「不可逆過程の理論ノート」『物性論研究』2集1-2, 170-177 (1959). f)「電気伝導の変分原理」『物性論研究』2集5-6, 725-736 (1959).

［5］ 中嶋貞雄,「電気抵抗計算法について」『物性論研究』**88**, 45-52 (1955).

［6］ 久保亮五, a)「電気抵抗に関する中嶋氏のノートに対する注意」『物性論研究』**89**, 72-78 (1955). b) Statistical-Mechanical Theory of Ir-

reversible Processes. 1. General Theory and Simple Application to Magnetic and Conduction Problems, J. Phys. Soc. Japan **12**, 570-586 (1957).

[7] 羽賀栄次郎, a)「電気伝導について」『物性論研究』**92**, 64-79 (1956). b)「電気伝導に関する中野・中嶋の方法について」『物性論研究』**92**, 80-84 (1956).

[8] 橋爪夏樹,「電気抵抗に関する中嶋氏のノートに対する注意」『物性論研究』**93**, 193-194 (1956).

[9] 堀 淳一, a)「量子力学における Fluctuation-Dissipation Theorem について」『物性論研究』**80**, 32-36 (1955). b)「揺動散逸定理と非可逆熱力学の同等性について」『物性論研究』**98**, 35-46 (1956). c)『ランジュバン方程式』(応用数学叢書), 岩波書店 (1977).

[10] 久保亮五,「非平衡統計力学(1); Fluctuation-Dissipation Theorem と Correlation Function の方法」『物性論研究』**89**, 79-98 (1955).

[11] a) 久保亮五・横田万里夫,「非平衡統計力学(2); 熱的な Disturbance に対する response」『物性論研究』**89**, 99-114 (1955). b) 久保亮五・橋爪夏樹・横田万里夫,「非平衡統計力学(3); pseudo-potential の方法」『物性論研究』**91**, 32-49 (1955). c) 久保亮五・長谷川 洋,「強磁場における電気伝導(1)」『物性論研究』**91**, 50-71 (1955).

[12] M. Suzuki and R. Kubo, Dynamics of the Ising Model near the Critical Point. 1. J. Phys. Soc. Japan **24**, 51-60 (1968).

[13] 中野藤生,「輸送係数の公式と相関関数について」『物性論研究』**2集 8-6**, 470-491 (1959).

[14] 伊豆山健夫,「輸送係数の展開定理,(1) 縦の電場に対するレスポンス」『物性論研究』**2集 9-1**, 26-50 (1961).

[15] 中野藤生, a) On a Variation Principle for Calculating Electrical Conductivity, Prog. Theor. Phys. **22**, 453-(1959). b)「熱的輸送現象の変分原理」『物性論研究』**2集 6-2**, 164-173 (1959). c)「不可逆過程統計力学の変分原理について」『物性論研究』**2集 6-2**, 174-185 (1959). d)「不可逆過程第二種の変分原理」『物性論研究』**2集 6-2**, 38-43 (1959). e) A Variation Principle in the Quantum Theory of Irreversible Processes, Proc.

Phys. Soc. **82**, 757-(1963). f) Relation between the Quantum and Classical Variation Principles on Thermoelectricity in Electron-Phonon System, Prog. Theor. Phys, **37**, 52-(1967).

[16] H. Nakano and M. Hattori, Basis of Irreversibility from the Viewpoint of Variation Principles, Prog. Theor. Phys. **83**, 1115-(1990).

[17] M. Ichiyanagi, a) Variational Principles of Irreversible Processes, Physics Reports **243**, 125-182 (1994). b) Formal Theory of Non-Linear Response, J. Phys. Soc. Japan **55**, 2963-(1986).

[18] 谷 憲輔，a)「非可逆過程の統計力学について（1）」『物性論研究』2集3-3，416-421 (1959). b)「非可逆過程の統計力学について（2）— time-dependent な力学的 disturbance の場合」『物性論研究』2集3-4，512-520 (1958).

[19] 豊沢 豊，a)「重ね合わせの原理と非可逆過程の量子統計力学」『物性論研究』2集2-5，688-694 (1957). b)「量子化された外場における線形応答理論（1）」『物性論研究』2集5-3，319-333 (1959).

[20] 梅沢博臣，『場の量子論—ミクロ，マクロ，そして熱物理学の最前線』(有光敏彦，有光直子共訳)，培風館 (1995). この本は，熱場理論の入門書でもある.

第7章

[1] 山本常信，「非可逆過程の統計力学に関するノート」『物性論研究』2集1-3，393-407 (1957).

[2] 武野正三，a)「一価金属における熱電気現象について」『物性論研究』**96**，37-48 (1956). b)「一価金属における熱電気現象について（2）」『物性論研究』2集1-2，206-226 (1957).

[3] 糟谷忠雄・山田一雄，「一価金属における熱電気現象」『物性論研究』**100**，41-46 (1956).

[4] 糟谷忠雄，a)「不可逆過程について」『物性論研究』2集2-4，460-464 (1957). b)「輸送理論の一般式に於ける電場と濃度勾配との相違について」『物性論研究』2集4-3，371-373 (1958).

［5］ 中島貞雄,「熱的不可逆過程」『物性論研究』 2 集 2 - 2，197-208 (1957).

［6］ D. N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, Consultants Bureau, New York, 1974.

［7］ 一柳正和,『不可逆過程の熱力学入門』(第 5 章, 参照), 講談社 (1995).

［8］ 森肇, a)「輸送現象の量子理論 1 ――一般論―」『物性論研究』90, 25-35 (1955). b)「輸送現象の量子理論 2 ―運動量緩和―」『物性論研究』90, 93-105 (1955). c)「輸送現象の量子理論 3 ―entropy 生成と液体の輸送係数―」『物性論研究』92, 24-42 (1956).

［9］ 山本常信, a)「非可逆過程の統計力学に関するノート 1」『物性論研究』 2 集 1 - 3，293-407 (1957). b)「非可逆過程の統計力学に関するノート 2」『物性論研究』 2 集 2 - 1，134-143 (1957).

第 8 章

［1］ 戸田盛和,『日本物理学会誌』 3，160-(1948).

［2］ 橋爪夏樹,「非可逆過程論の第二量子化法による取扱について」『物性論研究』29, 6 -15 (1950).

［3］ 西山敏之, a)「密度・流量の量子化とその応用について」『物性論研究』31, 7 -15 (1954). b) Prog. Theor. Phys. 5, (1950).

［4］ 中嶋貞雄,「一次元フェルミ気体の比熱―― Bloch-Tomonaga の方法についてのノート――」『物性論研究』32, 6 - 9 (1954).

［5］ 竹村哲男,「凝縮体系の量子統計力学」『物性論研究』43, 43-42 (1951).

［6］ a) 森肇・小野周,「量子統計に於ける輸送現象の理論 (1) ― Boltzmann― Uehling-Uhlenbeck の方程式について」『物性論研究』50, 52-63 (1952). b) 森肇,「量子統計に於ける輸送現象の理論 (2), 金属電子論における Bloch 方程式について」『物性論研究』51, 55-72 (1952).

［7］ 小野周,「第二量子化の方法の量子統計力学への応用」『物性論研究』72, 54-79 (1954).

[8] 北野芳治・中野藤生, a)「電子-格子波の相互作用について―超電気伝導の問題」『物性論研究』**53**, 67-76 (1952). b) On a Correlation between the Electron Assembly and the Lattice Waves in the Crystal, Prog. Theor. Phys. **9**, 370-380 (1953).

[9] 中嶋貞雄,「統計力学における Dyson 展開の応用」『物性論研究』**80**, 24-31 (1955).

[10] 市村浩, a)「量子統計に於ける一方法, (1) 一般論」『物性論研究』**64**, 177-182 (1953). b)「量子統計に於ける一方法, (2) 縮退したフェルミ気体」『物性論研究』**64**, 183-193 (1953). c)「量子統計に於ける一方法, (3) Virial 展開」『物性論研究』**65**, 131-141 (1953). d)「量子統計に於ける一方法, (4) 一般論 (続)」『物性論研究』**77**, 21-30 (1954). e)「電子・フォノン系の量子統計力学 (1)」『物性論研究』**76**, 22-39 (1954), (続)『物性論研究』**85**, 105-117 (1955).

[11] 松原武生,「量子統計力学の一方法」『物性論研究』**81**, 80-95 (1955).

[12] H. Ezawa, Y. Tomozawa, and H. Umezawa, Quantum Statistics of Fields and Multiple Production of Mesons, Nuovo Cimento **5**, 810-(1957).

[13] H. Ezawa, Hiroomi Umezawa — Creator of a System in *Thermal Field Theories and Their Applications*, ed. Y. X. Gui, F. C. Khanna ans Z. B. Su , World Science, 1995.

[14] K. Watanabe, O. Kamei and H. Ezawa, Quantum Statistical Analogue of Ward's Identity, Prog. Theor. Phys. **25**, 735-(1961).

[15] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov and I. E. Dzyaloshinskii, On the Application of Quantum-Field-Theory Methods to Problems of Quantum Statistics at Finite Temperatures, J. Exp. Theoret. Phys. (U.S.S.R.) **36** (1958) 636-641.

索引

●か行

●さ行

●た行

一柳正和（いちやなぎ・まさかず）

略歴
1939年　岐阜県に生まれる
1962年　岐阜大学学芸学部物理学科卒業
1965年　大阪大学大学院理学研究科修士課程修了
1965年　大阪大学工学部助手
1976年　理学博士（大阪大学）
1991年　長崎総合科学大学教授
1993年　岐阜経済大学教授
1998年6月　死去

著書・訳書
『不可逆過程の熱力学入門』（講談社）
『解析力学と変分原理』（訳書，日刊工業新聞社）
『統計力学概説』（部分訳，オーム社）

不可逆過程の物理——日本統計物理学史から　　数理物理シリーズ

1999年7月20日　第1版第1刷発行

著　者　一　柳　正　和
発行者　大　石　進
発行所　株式会社 日 本 評 論 社
〒170-8474 東京都豊島区南大塚3-12-4
電話　(03)3987-8621［販売］
(03)3987-8599［編集］
印　刷　精文堂印刷株式会社
製　本　牧製本印刷株式会社

ISBN4-535-78266-0